Untersuchungen an stickstoffhaltigen Verbindungen des Phosphors und Arsens

Heinz Bär

Untersuchungen an stickstoffhaltigen Verbindungen des Phosphors und Arsens

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von
Heinz Bär
aus
Kronach

November 1958

Berichterstatter: 1. Professor Dr. R. K l e m e n t
2. Professor Dr. E. W i b e r g

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Feb. 1959

U N I - Druck, München 13, Amalienstraße 85

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1956 bis August 1958 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Robert Klement ausgeführt.

Ganz besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Robert Klement aussprechen. Mit jederzeit gewährter Unterstützung, vielen Anregungen und Ratschlägen stand er mir stets in freundlicher Weise zur Seite.

I N H A L T

	Seite:
A. Einleitung	1
B. Theoretischer Teil	5
I. Umsetzung von Phosphoroxyhalogeniden mit Ammoniak	5
a) Ergebnisse der Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit Ammoniak	5
b) Umsetzung von Phosphoroxybromid mit Ammoniak	10
II. Thermische Umsetzungen von Amiden der Phosphorsäure	15
a) Thermische Umsetzung von Phosphoroxytriamid	15
1) Experimentelle Ergebnisse des thermischen Abbaus des Phosphoroxytriamids	15
2) Allgemeine Betrachtungen zum thermischen Abbau des Phosphoroxytriamids	18
b) Thermische Umsetzung von Natriumdiamidophosphat	19
c) Thermische Umsetzung von Natriummonoamidophosphat	22
d) Schema der thermischen Umsetzungsprodukte von Phosphoroxytriamid, Natriumdiamidophosphat und Natriummonoamidophosphat	25
III. Umsetzung von Natriumtetrametaphosphimat mit Säure, Alkali und Wasser	25
IV. Darstellung und Verhalten von Arsentriamid	29
a) Frühere Versuche zur Darstellung von Arsentriamid	29
b) Darstellung von reinem Arsentriamid	30
c) Zersetzung von Arsentriamid an Luft	30
d) Thermische Zersetzung von Arsentriamid	31
C. Experimenteller Teil	34
I. Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit Ammoniak	34
a) Umsetzung bei -20° C	34
b) Umsetzung bei -30° C	34
c) Umsetzung bei -50° C	35
d) Umsetzung bei -70° C	35
e) Umsetzung von Phosphoroxybromid mit Ammoniak bei -50 und -70° C	35

Seite:

II. Thermische Umsetzung von Phosphoroxytriamid 36

a) Versuche bei Temperaturen zwischen 85 und 110° C 36
b) Versuche mit verschieden langer Dauer 37
c) Versuche bei Temperaturen um 1000° C 38

III. Thermische Zersetzung von Natriumdiamidophosphat 39

IV. Thermische Zersetzung von Natriummonoamidophosphat 40

a) Zersetzung an Luft 40
b) Zersetzung im Vakuum 40

V. Versuche zur hydrolytischen Aufspaltung des Natriumtetrametaphosphimates 41

a) Hydrolyse in Wasser 41
b) Hydrolyse mit Lauge 41
c) Hydrolyse mit Säure 41

VI. Arsentriamid 41

a) Darstellung des Arsentriamids 41
b) Analyse des Arsentriamids 42
c) Zersetzung von Arsentriamid an Luft 43
d) Thermische Zersetzung von Arsentriamid unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 44

D. Zusammenfassung 49

E. Literatur 52

A

EINLEITUNG

Die Umsetzung von Chloriden der Elemente der 5. Hauptgruppe des periodischen Systems der Elemente hat seit etwa Mitte des vorigen Jahrhunderts zahlreiche Chemiker beschäftigt und in der Fachliteratur einen entsprechenden Niederschlag gefunden.

So beschreiben z.B. C. Hugot (1) die Reaktion zwischen Arsentrichlorid und Ammoniak, H. Schiff (2), A. Mente (3), J.H. Gladstone (4) die zwischen Phosphoroxychlorid und Ammoniak. Allen diesen Umsetzungen ist gemeinsam, daß sie - unter den damals angewandten Bedingungen - nicht unter Bildung einfacher Amide verlaufen, sondern stets zu Substanzgemischen führen. Der Grund für dieses unerwartete Verhalten der Reaktionspartner ist, wie wir heute wissen, energetischer Natur: Leitet man z.B. Ammoniak in Phosphoroxychlorid ein, so vollzieht sich die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung, wodurch das zunächst entstandene POTA[1] als exotherme Verbindung zerstört wird. Da die obengenannten Forscher ohne Verdünnung, zum Teil sogar ohne Kühlung arbeiteten, erhielten sie stets nur Zersetzungsprodukte der reinen Amide. Um Arbeitsweisen und Bedingungen insbesondere der sehr zahlreich veröffentlichten Arbeiten über die Umsetzung von Ammoniak mit Phosphoroxychlorid kennenzulernen, seien einige der wichtigsten im folgenden kurz angeführt.

Arbeiten von H. Schiff (2):

Durch langsames Zuleiten von gasförmigem Ammoniak zu flüssigem Phosphoroxychlorid entsteht eine feste weiße Masse, die unter Erwärmen vollständig mit Ammoniak gesättigt wird. Mit Wasser wird das gebildete Ammoniumchlorid herausgelöst, es bleibt eine wasserunlösliche nichtkristalline Substanz, die der Autor als Triamid der 3-basigen Monophosphorsäure = Triphosphamid bezeichnete. Er formulierte:

$$OPCl_3 + 6\,NH_3 = OP(NH_2)_3 + 3\,NH_4Cl$$

Wie Klement und Koch (5), die das POTA zuerst rein darstellten, jedoch zeigten, handelt es sich bei diesem um eine schön kristalline, sehr

---

1) Wegen der Abkürzungen der Stoffnamen siehe das aufklappbare Blatt am Schluß der Arbeit.

leicht wasserlösliche Substanz. H. Schiff hatte also kein POTA in Händen.

Durch Erhitzen seines "Triphosphamids" erhielt Schiff eine Substanz der Formel OPN. Dieses Phosphorylnitrid wurde zuerst von Wétroff (6) beschrieben.

Arbeiten von J.H. Gladstone und Holmes, zitiert bei A. Mente (3): Diese beschreiben die Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit Ammoniak wie folgt: Sättigt man Phosphoroxychlorid mit trockenem Ammoniak, so entstehen unter heftiger Wärmeentwicklung nicht isolierbare Amidoxychloride:

$$OPCl_3 + 2\,NH_3 = OPCl_2(NH_2) + NH_4Cl \qquad (I)$$

$$OPCl_3 + 4\,NH_3 = OPCl(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl \qquad (II)$$

die beim Behandeln mit Wasser Amidophosphorsäuren ergeben sollten, z.B.:

$$OPCl(NH_2)_2 + H_2O = 3\,HPO_2(NH_2)_2 + HCl$$

Da die Darstellung von Mono- und Diamidophosphorsäure nur auf 2 verschiedene und zudem umständliche Arten bekannt ist, nämlich stufenweise Hydratation von Phosphoroxytriamid oder Verseifung der Phenylamidoester, wäre obige Methode fast als ideal anzusehen. Leider konnten eigene Versuche dies nicht bestätigen.

Ein wesentlich höherer Wahrscheinlichkeitsgrad kommt ihrer kondensierten Amidosäure, der Diamidopyrophosphorsäure zu, wenn man deren Darstellungsweise betrachtet: Man sättigt Phosphoroxychlorid bei tiefer Temperatur mit Ammoniak und behandelt anschließend mit Wasser:

$$2\,OPCl_3 + 2\,NH_3 + 3\,H_2O = P_2O_3(NH_2)_2(OH)_2 = H_2P_2O_5(NH_2)_2\,.$$

Da Phosphoroxychlorid in Wasser mehrere Möglichkeiten zur Reaktion hat, z.B.:

$$OPCl_3 + 3\,H_2O = OP(OH)_3 = H_3PO_4\,,$$

oder nach M. Becke-Goehring und J. Sambeth (7):

$$2\,OPCl_3 + 5\,H_2O = \underset{\text{Pyrophosphorsäure}}{(HO)_2OP\text{-}O\text{-}PO(OH)_2} + 6\,HCl,$$

so sind wahrscheinlich auch bei der Reaktion mit Ammoniak mehrere Möglichkei-

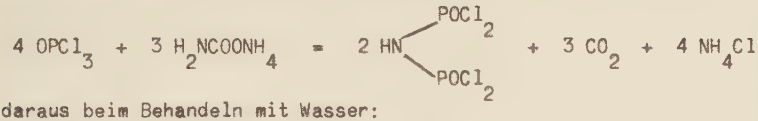
ten gegeben, unter anderen z.B.:

$$2\ OPCl_3 + 11\ NH_3 = \underset{\text{Imidodiphosphorsäuretetramid}}{(H_2N)_2OP\text{-}NH\text{-}PO(NH_2)_2} + 6\ NH_4Cl$$

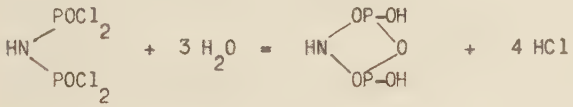
Denkt man sich durch Hydratation zwei Amidogruppen und die Imidobrücke durch Hydroxylgruppen bzw. Sauerstoff ersetzt, dann gelangt man zu der obengenannten Gladstoneschen Säure $H_2P_2O_5(NH_2)_2$.

Arbeiten von A. M e n t e (3):

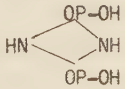
M e n t e verwendete anstelle von Ammoniak Ammoniumcarbamat. Mit Phosphoroxychlord umgesetzt erhielt er, wie er glaubte, eine ganze Reihe definierter Imidodiphosphorsäuren mit Viererring, z.B.:



und daraus beim Behandeln mit Wasser:



Auf die gleiche Weise, aber bei höherer Temperatur, glaubte er den Viererring der Dimidodiphosphorsäure erhalten zu haben:



Inzwischen konnte aber N e u b a u e r (8) zeigen, daß Viererringe bei dieser Reaktion nicht entstehen und daß das Ammoniumcarbamat nicht unmittelbar mit dem Phosphoroxychlorid reagiert, sondern erst nach seiner Zersetzung in Form von Ammoniak.

Auch über die Umsetzung von Ammoniak mit Arsentrichlorid finden sich in der Literatur viele Arbeiten (s. S. 29). Sie alle lassen erkennen und das haben sie mit den obigen Arbeiten, die die Umsetzung von Chloriden des Phosphors mit Ammoniak beschreiben, gemeinsam, daß

1. keiner der Autoren jemals ein reines Amid in Händen hatte,
2. alle beobachteten Reaktionsprodukte Substanzgemische waren,
3. eine Auftrennung der Stoffgemische in die einzelnen Komponenten und deren Identifizierung mit den damaligen Hilfsmitteln (die Papierchromatographie

war nicht bekannt) unmöglich, und
4. die Trennung von reinem Amid und Ammoniumchlorid unbekannt waren.

Erst im Jahre 1952 gelang es R. K l e m e n t und O. K o c h (9) ein reines Amid, das POTA darzustellen und vom gleichzeitig entstandenen Ammoniumchlorid zu befreien. Sie gingen dabei so vor, daß sie eine verdünnte Lösung von Phosphoroxychlorid in Chloroform zu einer Mischung Chloroform/Ammoniak bei -15° C zutropfen ließen. Das im Reaktionsgemisch vorhandene Ammoniumchlorid wurde mit Hilfe von Diäthylamin zu Ammoniak und Diäthylammoniumchlorid umgesetzt. Dieses ist in Chloroform im Gegensatz zum POTA löslich und läßt sich so leicht abtrennen.

Bei dieser Darstellungsmethode wurde also das Phosphoroxychlorid dem Ammoniak zugegeben und nicht wie in den oben zitierten Arbeiten umgekehrt. Auch wurde, das ist sehr wesentlich und in den genannten Arbeiten ebenfalls unbeachtet, in starker Verdünnung gearbeitet.

Der Umsatz von Phosphoroxychlorid mit Ammoniak kann also unter geeigneten Bedingungen zum Triamid der Monophosphorsäure führen. Es gibt aber mehrere Möglichkeiten, die Reaktionsbedingungen wie die Mengenverhältnisse zu ändern. Besonders interessant wäre es zu untersuchen, ob bei einem Unterschuß von Ammoniak die schon von G l a d s t o n e erwähnten Amidoxychloride entstehen.

B

THEORETISCHER TEIL

I. Umsetzung von Phosphoroxyhalogeniden mit Ammoniak

a) Ergebnisse der Umsetzung von Ammoniak mit Phosphoroxychlorid

Setzt man Phosphoroxychlorid mit einem Unterschuß an Ammoniak um, so könnten bei den Molverhältnissen 1:2 und 1:4 die beiden sicherlich interessanten Verbindungen $OP(NH_2)_2Cl$ und $OPCl_2NH_2$ gebildet werden (s. Gleichungen I und II, S. 2). Diese Amido-oxychloride des Phosphors böten eine Reihe von Möglichkeiten zur weiteren Umsetzung, was den Versuch ihrer Darstellung besonders reizvoll erscheinen läßt. So könnte z.B. $OPCl(NH_2)_2$ mit POTA unter Bildung von IDTA:

$$OPCl(NH_2)_2 + OP(NH_2)_3 = (H_2N)_2PO\text{-}NH\text{-}PO(NH_2)_2 + HCl$$

und mit Wasser zu Diamidophosphorsäure reagieren:

$$OPCl(NH_2)_2 + H_2O = OP(OH)(NH_2)_2 = HPO_2(NH_2)_2.$$

Das $OPCl_2NH_2$ könnte nach der Gleichung:

$$OPCl_2NH_2 + H_2O = OP(OH)_2(NH_2) = H_2PO_3NH_2,$$

zu Monoamidophosphorsäure hydrolysiert werden.

Ein Orientierungsversuch, bei dem 1 Mol $OPCl_3$ bei -15° C in ein Gemisch von 2 Mol Ammoniak in beliebiger Menge Chloroform eingetropft wurde, zeigte aber, daß ausschließlich POTA entsteht, während etwa 2/3 des $OPCl_3$ unverändert bleiben. Geht man nun so vor, daß man das Ammoniak (gasförmig, flüssig oder in Chloroform gelöst) in ein Phosphoroxychlorid/Chloroformgemisch einleitet, dann bleiben zwar auch etwa 2/3 des $OPCl_3$ unverändert, das Reaktionsprodukt besteht aber nicht mehr nur aus POTA, sondern aus mehreren recht interessanten Stoffen, deren Anzahl von der Reaktionstemperatur abhängt. Ihre Identifizierung ist mit Hilfe der Papierchromatographie möglich. Hier und bei allen folgenden papierchromatographischen Untersuchungen wird das Papier von der Firma Schleicher und Schüll 2040a ausgewaschen und als Laufmittel das alkalische von G. B i b e r a c h e r (10) angewendet. Die absteigende Methode wird ihres besseren Trenneffektes halber stets der aufsteigenden vor-

gezogen. Die Entwicklung der Chromatogramme geschieht mit einer Reagenslösung von Ammoniumolybdat (1,5 g), Wasser (191,0 ml), Perchlorsäure (9,0 ml, 40 %ig) und nachfolgender Belichtung mit UV-Licht. Wegen der geringen Haltbarkeit der fertigen Papierchromatogramme werden in dieser Arbeit Nachzeichnungen von den Originalen abgebildet.

Bei -20° C entstehen, wie die Abbildung 1 zeigt, neben POTA folgende Verbindungen: IDTA, DITPA, TMPm, TeMPm, TMP, TeMP und ein nicht identifizierbares, höherkondensiertes Substanzgemisch (im Chromatogramm ein sehr schwacher, langgezogener Fleck, der sich bis zum Auftragspunkt hinzieht). Da bei allen Versuchen unter möglichst vollkommenem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet wurde, erscheint die Bildung von TMP und TeMP merkwürdig. Nun ist bekannt, daß TMPm und TePMm in saurer Lösung ihre Imidobrücken gegen Sauerstoff auszutauschen vermögen. Für die Ausführung der Papierchromatogramme muß das Reaktionsprodukt aber in Wasser gelöst werden, und diese Lösung zeigt einen p_H-Wert von 4. Daher kann man ohne weiteres annehmen, daß ein Teil des TMPm und des TeMPm während des Lösens und Auftragens auf das Papier in TMP und TeMP umgewandelt wird. Damit ist aber wahrscheinlich, daß beide, TMP wie TeMP im ursprünglichen Reaktionsprodukt nicht vorhanden sind.

Abb. 1: Papierchromatogramm zur Erkennung der Reaktionsprodukte der Umsetzung von $OPCl_3$ mit NH_3 bei -20° C.

Länge des Streifens 42 cm, Wanderungszeit 20 Std.

Bahn	I: TMP, TeMP	zum Vergleich
"	II: POTA	
"	III: IDTA	
"	IV: DITPA	
"	V: TMPm, TeMPm	
"	VI: Reaktionsprodukt	

sst = sehr stark, st = stark, m = mittelstark, s = schwach, ss = sehr schwach

Aus der Intensität der Farbflecke läßt sich qualitativ schließen, daß in der Hauptsache POTA gebildet wird, dann folgen mengenmäßig IDTA, DITPA, TMP, TMPm, TeMPm, Ko, TeMP.

Geht man zu tieferen Temperaturen als -20° C über, so werden keine anderen Stoffe gebildet. Dagegen bleiben, wie Abbildung 2a zeigt, bei -30° C die kondensierte Substanz, TeMPm und TeMP aus. Bei -50° C und -70° C schließlich erhält man nur noch 4 Reaktionsprodukte (siehe Abbildung 2b), nämlich POTA, IDTA, TMPm, TMP.

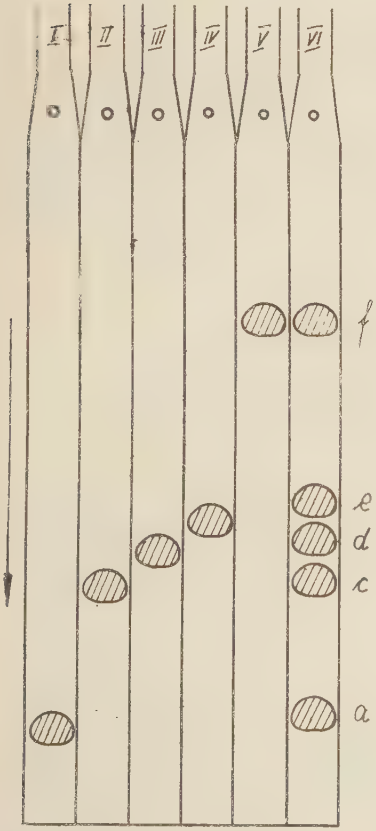
Betrachtet man die bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Umsetzungsprodukte, dann fällt vor allen Dingen auf, daß mit sinkender Temperatur die höherkondensierten Stoffe nicht mehr gebildet werden. Aber auch eine stärkere Verdünnung der Reaktionsteilnehmer mit Chloroform hat gezeigt, daß bereits bei -20° C längere Ketten als solche mit drei Phosphoratomen nicht mehr entstehen. Daß sich unter diesen Bedingungen auch der 4 Phosphoratome enthaltende Ring des TeMPm nicht mehr findet, ist leicht einzusehen, da ja zu seiner Bildung Ketten mit mindestens 4 Phosphoratomen vorhanden sein müßten.

Verdünnt man die Reaktionspartner immer mehr und geht gleichzeitig zu tieferen Temperaturen über (-50, -70° C), so ändert sich an der Zusammensetzung des Endproduktes, wie es die Abbildungen 2a und 2b zeigen, nichts mehr.

Versuch einer Trennung des bei -20° C erhaltenen Substanzgemisches

Da die Substanzgemische neben den aus den Papierchromatogrammen erkennbaren Komponenten auch Ammoniumchlorid enthalten, wurde versucht, dieses mittels wasserfreien Methanols zu entfernen. Dabei wird die gesamte Substanz in die Hülse eines Soxhletapparates gebracht und mit absolutem Methanol extrahiert. Der Kreislauf wird solange wiederholt, bis alles Ammoniumchlorid aus der Hülse entfernt ist. Nun wird papierchromatographisch geprüft, ob die einzelnen Anteile eine Veränderung erlitten haben (z.B. durch Reaktion mit Methanol Es zeigt sich (siehe Abbildung 3), daß POTA vollständig, IDPA und DITPA sowie TMPm und TeMPm teilweise im Extrakt zu finden sind. Die höhergliedrigen Kondensationsprodukte (langgezogener Fleck) sind in Methanol unlöslich, ihre Auftrennung gelingt aber nicht einmal papierchromatographisch.

Abb. 2a: Papierchromatogramm zur Erkennung der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von $OPCl_3$ mit NH_3 bei -30° C.



Länge des Streifens 40 cm,
Wanderungszeit 18 Std.

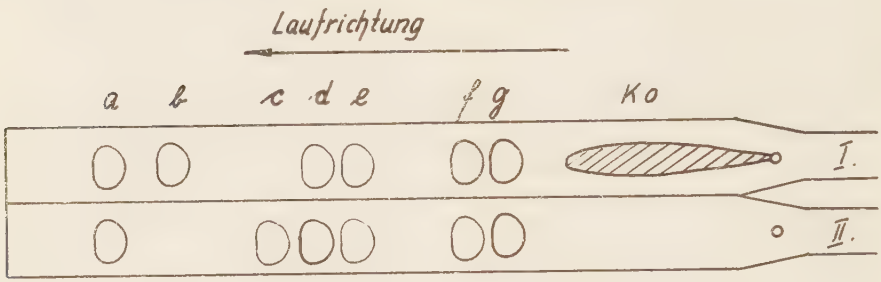
Bahn I: TMP
" II: POTA
" III: IDTA
" IV: DITPA
" V: TMPm
" VI: Reaktionsprodukt

Abb. 2b: Papierchromatogramm zur Erkennung der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von $OPCl_3$ mit NH_3 bei -50 und -70° C.

Länge des Streifens 40 cm,
Wanderungszeit 18 Std.

Bahn I: TMP
" II: POTA
" III: IDTA
" IV: TMPm
" V: Reaktionsprodukt bei -50°C.
" VI: Reaktionsprodukt bei -70°C.

Abb. 3: Papierchromatogramm des bei -20° C erhaltenen, mit Methanol im Soxhleth-Apparat behandelten Reaktionsproduktes.



Länge des Papierstreifens 40 cm, Wanderungszeit 14 Std.
Bahn I: Hülsenrückstand
Bahn II: Extrahierte Substanz

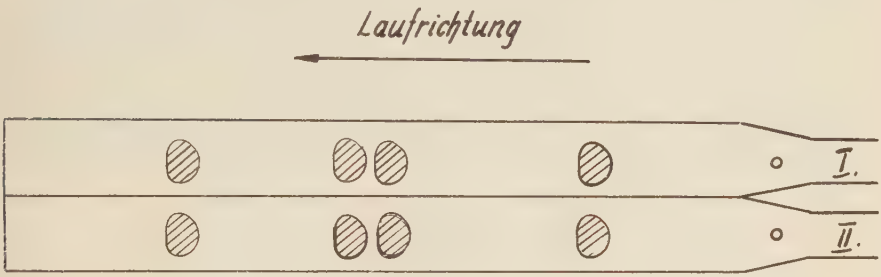
Hülsenrückstand und extrahierte Substanz sind in Wasser leicht, in organischen Lösungsmitteln dagegen nicht löslich. Da eine Trennung mittels Methanols nicht möglich ist, wurde versucht, aus wässriger Lösung mit Hilfe von Bariumionen fraktioniert zu fällen. Doch führte auch dieser Weg nicht zum Ziel.

b) Umsetzung von Phosphoroxybromid mit Ammoniak

Läßt man anstelle von Phosphoroxychlorid Phosphoroxybromid mit Ammoniak reagieren, so entstehen - gleiche Versuchsbedingungen vorausgesetzt - bei -50 und -70° C jeweils Reaktionsprodukte, die mit den in der Abbildung 2b auf den Bahnen V und VI gezeigten identisch sind. Demnach sind auch die Amidoxybromide auf diese Weise nicht zugänglich bzw. sind -wie die Chloranalogen- instabile Verbindungen. Da das bei dieser Umsetzung als Nebenprodukt auftretende Ammoniumbromid in absolutem Methanol wesentlich leichter löslich ist als Ammoniumchlorid, wurde nochmals ein Versuch gemacht, durch Extraktion im Soxhlet-Apparat ein bromfreies Endprodukt zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde mit möglichst wenig Methanol gearbeitet, um ein Lösen anderer Stoffe zu vermeiden. Der bromfreie Hülsenrückstand besitzt aber nur noch Spuren von POTA neben TMP, IDTA und TMPm. Das im Methanol gelöste Substanzgemisch hingegen zeigt

alle Komponenten (siehe Abb. 4).

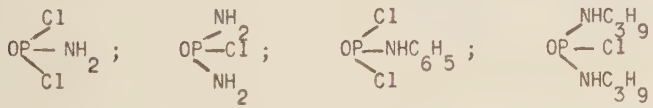
Abb. 4: Papierchromatogramm des bei -50° C erhaltenen, im Soxhlet-Apparat mit Methanol behandelten Reaktionsproduktes der Umsetzung von $OPBr_3$ mit NH_3.



Länge des Papierstreifens 40 cm, Wanderungszeit 16 Std.
Bahn I: Hülsenrückstand (alle Flecke sehr schwach)
Bahn II: Extrahierte Substanz

Allgemeine Betrachtungen zur Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit Ammoniak

Die schon von G l a d s t o n e (4) erwähnten, sogenannten "nichtisolierbaren Amidoxychloride" des Phosphors waren zunächst der Anlaß, $OPCl_3$ mit NH_3 im Unterschuß umzusetzen. Zwar finden sich in der gesamten Literatur keinerlei Hinweise, daß schon Versuche in dieser Richtung unternommen worden seien, wohl aber sind von A. M i c h a e l i s und Mitarbeitern (11) eine Reihe von Verbindungen beschrieben worden, die anstelle der Amidogruppen der Amidoxychloride Alkyl- bzw. Arylamidogruppen besitzen:



(I) (II) (III) (IV)

Die Darstellung der Verbindungen III und IV gelang den Autoren durch einfaches, meist mehrstündiges Erhitzen der stöchiometrischen Mengen der Reak-

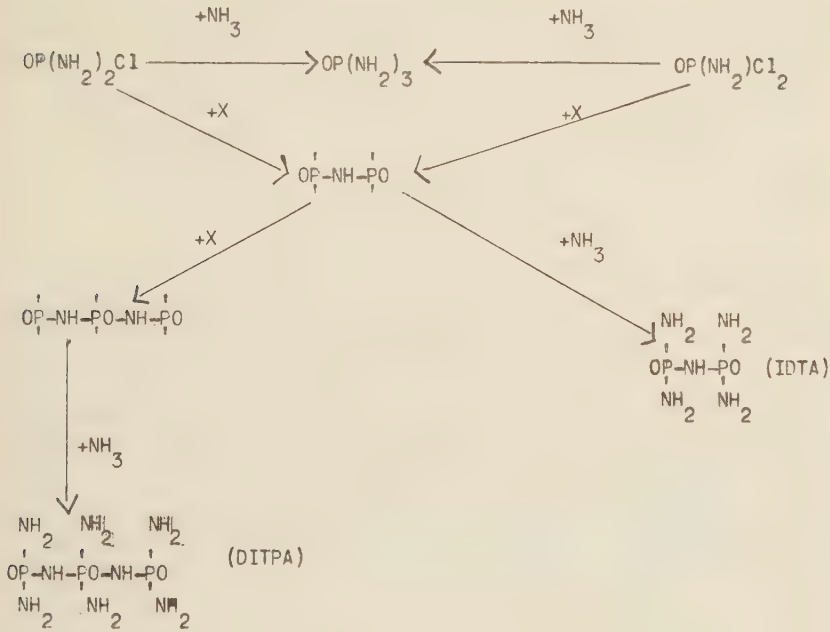
tionspartner am Rückfluß. Schlägt man nun, um zu den Stoffen I und II zu gelangen, den gleichen Weg ein, der die Darstellung der Substanzen III und IV ermöglichte, d.h. gibt man flüssiges Ammoniak und Phosphoroxychlorid zusammen, so entsteht in beinahe explosionsartiger Reaktion ein hochkondensiertes undefinierbares Substanzgemisch. Geht man zu Temperaturen unter 0° C über, so verläuft die Umsetzung wohl weniger heftig aber mit ähnlichem Resultat. Geht man schließlich noch einen Schritt weiter und verdünnt beide Reaktionspartner mit trockenem Chloroform und kühlt bis etwa -70° C, so verläuft die Reaktion völlig ruhig. Sie liefert aber nicht die gewünschten Stoffe I oder II. Nach A. M i c h a e l i s sinkt die Beständigkeit der von ihm dargestellten Alkylamido-oxychloride mit fallender Zahl der Substituenten des Amins:

$$R_3N > R_2NH > R\,NH_2$$

So ist z.B. die Verbindung $OPCl_2NH(CH_3)$ gerade noch stabil. Betrachtet man nun diesen noch stabilen Stoff und das unbeständige $OPCl_2NH_2$, dann zwingt der Vergleich beider, anzunehmen, daß die Ursache der Unbeständigkeit der Verbindung $OPCl_2NH_2$ in der großen Reaktionsfreudigkeit des zweiten H-Atoms der NH_2-Gruppe zu suchen sei, denn sämtliche Alkyl- und Arylamide besitzen nur noch ein H-Atom. Auch kann man, wenn auch nur sehr vorsichtig daraus schließen, daß Nitridoverbindungen bei mittleren Temperaturen nicht, sondern nur bei höheren Temperaturen gebildet werden, d.h. das erste H-Atom reagiert erst dann, wenn alle zweiten schon "verbraucht" sind. So bildet Natrium - Monoamidophosphat $Na_2PO_3NH_2$ z.B. bei 450° C nach B i b e r a c h e r (10) reines Nitridotriphosphat.

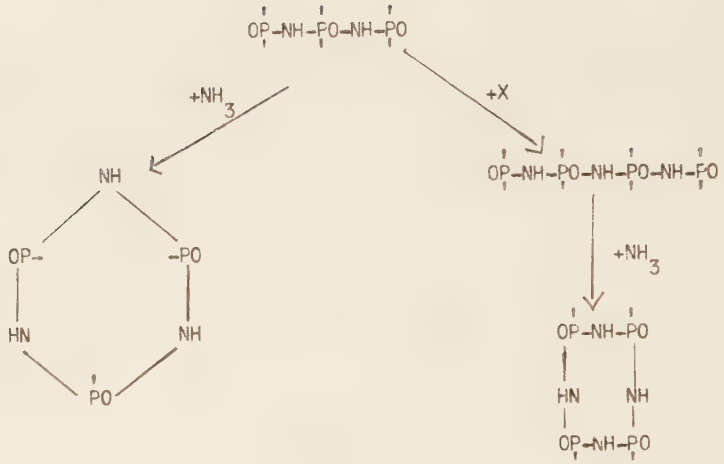
Aus Phosphoroxychlorid und Ammoniak ist also, gleichgültig wie die Reaktionsbedingungen gewählt sein mögen, kein Amidoxychlorid zu gewinnen. Dagegen sind die Verbindungen, die man tatsächlich erhält, sonst nur in langwieriger und komplizierter Reaktion zugänglich: Die beiden ringförmigen Phosphate, das TMPm und das TeMPm erhält man nach S t o k e s (12) durch 10-tägiges Schütteln von ätherischen Lösungen von trimerem bzw. tetramerem Phosphornitrilchlorid mit wässriger Natriumacetatlösung, während die beiden Kettenimidophosphate IDTA und DITPA nach G o e h r i n g und N i e d e n z u (13) aus reinem POTA durch Behandeln mit ätherischer Salzsäure gewonnen werden können. Alle vier Stoffe erhält man auch - wenn auch nur in geringer Menge - durch einfachen Umsatz von $OPCl_3$ mit NH_3. Wie dabei die Reaktion im einzelnen verläuft, läßt sich nicht voraussagen. Nach den beim Arbeiten mit Chloriden und Bromiden des Phosphors und Arsens gesammelten Erfahrungen ist jedoch folgender Reaktionsweg wahrscheinlich: Beim Eintropfen von NH_3 in die Lösung von

$OPCl_3$ in $CHCl_3$ werden primär - infolge der hohen Konzentration des $OPCl_3$ gegenüber der des NH_3 - die beiden unbeständigen Verbindungen $OPCl_2(NH_2)$ und $OPCl(NH_2)_2$ gebildet, die nun ihrerseits mit NH_3 weiterreagieren können zu POTA, oder mit ihresgleichen oder mit $OPCl_3$. Bezeichnet man die Stoffe $OPCl_2NH_2$, $OPCl(NH_2)_2$, $OPCl_3$ zusammen mit X, dann kann nach dem folgenden Schema die Bildung der kettenförmigen Imidophosphate erklärt werden:



Eine andere Version, wonach das thermisch empfindliche POTA, durch lokale Überhitzung intermediär NH_3 abspaltend (siehe thermische Umsetzung von POTA Seite 15) ebenfalls zum IDTA bzw. DITPA führen soll, erscheint weniger wahrscheinlich, da die experimentellen Bedingungen dagegen sprechen.

Die Ringmoleküle des TMPm und des TeMPm kann man sich gemäß folgendem Schema entstanden denken:



Zusammenfassend läßt sich über die Umsetzung von Phosphoroxychlorid b
-bromid mit Ammoniak folgendes aussagen:

1. Läßt man mit Chloroform verdünntes Phosphoroxychlorid bei genügend tiefen Temperaturen in ein Ammoniak-Chloroformgemisch eintropfen, dann entsteht immer reines POTA.
2. Läßt man umgekehrt Ammoniak in Chloroform oder gasförmiges Ammoniak auf Phosphoroxychlorid in Chloroform einwirken (bei Temperaturen von -20° C bis -70° C), dann erhält man, falls mit einem Ammoniak-Unterschuß gearbeitet wurde, uneinheitliche Reaktionsprodukte und ein Teil des Phosphoroxychlorids wird nicht verbraucht. Nimmt man einen Überschuß an Ammoniak, dann wird die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes nicht wesentlich geändert, es wird dann lediglich alles Phosphoroxychlorid verbraucht.
3. Die Darstellung partiell amidierter Phosphoroxychloride durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid bei den Molverhältnissen 2:1 und 4:1 ist nicht möglich.

II. Thermische Umsetzungen von Amiden der Phosphorsäure

Schon K l e m e n t und K o c h (9), die das Triamid der Monophosphorsäure erstmals in reiner Form darstellten, konnten zeigen, daß diese Verbindung beim Erhitzen im Vakuum intermolekular NH_3 abspaltet und daß hierbei kondensierte Phosphorimidoverbindungen entstehen. Die naheliegende Vermutung, daß Mono- und Diamidophosphat (im folgenden als MAP und DAP bezeichnet) unter ähnlichen Bedingungen in analoger Weise reagieren würden, veranlaßte G. B i b e r a c h e r (10), eine Reihe thermischer Umsetzungen dieser Stoffe durchzuführen. Er erhielt dabei aus dem MAP bei 210° C Imido-diphosphat und bei 450° C Nitrido-triphosphat:

$$2\ Na_2PO_3NH_2 = Na_4P_2O_6NH + NH_3$$

$$3\ Na_2PO_3NH_2 = Na_6P_3O_9N + 2\ NH_3$$

Aus dem DAP erhielt er bei 250° C uneinheitliche Kondensationsprodukte, die seinen papierchromatographischen und analytischen Untersuchungen zufolge aus einem Gemisch von Amido-Imido-polyphosphaten bestehen. Über 450° C ging er bei seinen Versuchen nicht hinaus, während K o c h das POTA auf 1000° C erhitzte, dessen thermisches Verhalten aber bei tieferen Temperaturen unberücksichtigt ließ. Lediglich in einer Arbeit von L. F i c k (14) wurde das POTA bei 150° C umgesetzt, aber die Reaktionsprodukte wurden nicht papierchromatographisch untersucht. Es wurden deshalb im Rahmen dieser Arbeit Versuche angestellt, die das thermische Verhalten von POTA bei relativ niedrigen Temperaturen (85 - 110° C) und das von MAD und DAP bei höheren Temperaturen aufklären sollten.

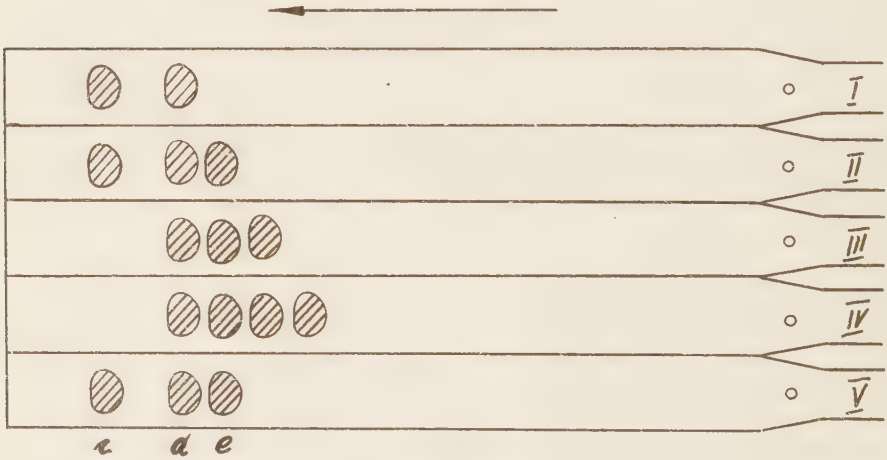
a) Thermische Umsetzung von POTA

1) Experimentelle Ergebnisse des thermischen Abbaus des POTA

POTA ist im Vergleich zum MAP und DAP das gegen Wärmeeinwirkung empfindlichste Amid der Phosphorsäure. Es beginnt bereits bei 85° C unter normalem Druck Ammoniak abzuspalten. Steigert man die Temperatur bis zu 110° C, so erhält man ein in Wasser leicht lösliches Reaktionsprodukt. Bei 120° C hingegen entstehen schon unlösliche Anteile. Da sich bei allen Zersetzungsversuchen Substanzgemische bilden, wird auch hier deren Auftrennung und Identifizierung papierchromatographisch vorgenommen. Infolge der oben erwähnten, nur teilweisen Wasserlöslichkeit der bei über 110° C entstehenden Stoffe und der da-

mit verbundenen Unmöglichkeit einer papierchromatographischen Behandlung wurden Zersetzungen nur in dem Temperaturintervall von 85 - 110° C durchgeführt. Die hierbei entstehenden Stoffe konnten größtenteils identifiziert werden. Es sind dies neben unveränderten POTA die Amide von Imido-oligophosphorsäuren, nämlich IDTA und DITPA. Wie die Abbildung 5 zeigt, ist die Kondensation sowohl von der Temperatur als auch von der Versuchsdauer abhängig. So erhält man z.B. ein Gemisch von POTA, IDTA und DITPA sowohl bei 95° C und 8-stündiger Reaktionszeit als auch bei 105° C und 2-stündigem Versuch. Da die bei 105 und 110° C erhaltenen Zersetzungsprodukte (ZPe) kein POTA mehr enthalten, wurde von beiden je eine quantitative Analyse gemacht, die Aufschluß über das Atomverhältnis P : N (gesamt) : N(Amido) geben soll. Vergleicht man die gefundenen Atomverhältnisse des ZPs bei 105° C = 1:2,23:1,7 und des ZPs bei 110° C = 1:2,29:1,73, mit den, für die niederen Glieder der Imidopolyphosphorsäureamide in Tabelle 1 berechneten, so kann man auch vom analytischen Standpunkt aus erkennen, daß die ZPe, wie die Papierchromatographie eindeutig beweist, Glieder einer homologen Reihe sind (s. Abb. 5).

Abb. 5: Papierchromatogramm zur Erkennung der Zersetzungsprodukte des POTA.



Länge des Papierstreifens 40 cm, Wanderungszeit 18 Stunden

Bahn I: ZP bei 85° C und 8-stündiger Reaktionsdauer
" II: ZP bei 95 und 100° C und 8-stündiger Dauer
ZP " 105° " 110° C " 2- " "
ZP " 105° C " 3- " "
" III: ZP " 105° C " 8- " "
ZP " 110° C " 3- " "
" IV: ZP " 110° C " 8- " "
" V: Vergleichssubstanzen

Tabelle 1: Prozentgehalte und Atomverhältnisse der niederen Glieder der Amide der Imidopolyphosphorsäuren.

	P	N(ges)	$N(NH_2)$	P N(ges) $N(NH_2)$
$P_2O_2(NH)(NH_2)_4$	35,79	40,46	32,37	1 : 2,5 : 2
$P_3O_3(NH)_2(NH_2)_5$	37,02	39,06	27,88	1 : 2,33 : 1,66
$P_4O_4(NH)_3(NH_2)_6$	37,65	38,32	25,52	1 : 2,25 : 1,5
$P_5O_5(NH)_4(NH_2)_7$	38,05	37,85	24,07	1 : 2,20 : 1,4
$P_6O_6(NH)_5(NH_2)_8$	38,33	37,54	23,09	1 : 2,16 : 1,33
$P_nO_n(NH)_{n-1}(NH_2)_{n+2}$				1 : 2 : 1

Bei Temperaturen bis zu 140° C hat F i c k (14) Produkte erhalten, die zum Teil wasserlöslich waren. Er konnte sie aber nicht chromatographisch untersuchen, da die - hier als Vergleichssubstanzen verwendeten - IDTA und DITPA zu seiner Zeit in reiner Form noch nicht bekannt waren. Die von ihm durchgeführten Analysen deuteten aber darauf hin, daß er Substanzgemische von kettenförmigen Amido-imido-oligophosphaten in Händen hatte. Diese dürften 2, 3, 4 und 5 P-Atome enthalten haben. Umsetzungen bei 150° C führten zu Gemischen, die nur noch geringfügig wasserlöslich waren. Oberhalb 150° C entstehen nur unlösliche Stoffe. Bei 900° C bildet sich Phosphorylnitrid OPN, das erstmals von W é t r o f f (6) beschrieben wurde.

Eigene im Quarzrohr bei 1000° C und 1 Torr Druck ausgeführte Versuche brachten das überraschende Ergebnis, daß neben einer Substanz von weißer Farbe (Phosphorylnitrid) ein rotbraun bis hellgelber Stoff entsteht, der deutlichen Phosphingeruch zeigt. Da dieser Stoff nur in winzigen Mengen auftritt (er sublimiert an den kühleren Stellen des Quarzrohres und bildet dort einen nicht abnehmbaren farbenprächtigen Spiegel) mußte auf seine analytische Untersuchung verzichtet werden. Das Auftreten des Phosphingeruches legt die Vermutung nahe, daß die Amido- bzw. Imidogruppen einen reduzierenden Einfluß auf die Phosphorsauerstoffgruppen ausüben. Die farbige Substanz hält sich an der Luft unverändert und der Phosphingeruch ist - wenn auch nur noch schwach - nach Monaten noch wahrnehmbar.

Erhitzt man POTA oder ZPe desselben, z.B. ein Gemisch von IDTA und DITPA im Platintiegel an der Luft unter normalem Druck auf 1000° C, so bildet sich

eine Schmelze, die das Platin zerstört. Da elementarer Phosphor mit Platin reagiert, so kann man sich vorstellen, daß durch intermediär gebildetes Ammoniak der Phosphor von der 5. Oxydationsstufe zur 0. reduziert wird, und daß der elementare Phosphor, bevor er Gelegenheit hat zum Phosphin weiterzureagieren, das Platin legiert und so den Tiegel zerstört.

Zusammenfassend läßt sich über die thermische Zersetzung des POTA aussagen:

Unter Normaldruck bei 85° C (beginnende Ammoniakabspaltung) bis zu 110° C entstehen wasserlösliche Amide von Imido-oligo-phosphorsäuren, nämlich vorwiegend IDTA und DITPA. Die maximale NH_3-Abspaltung bei 110° C beträgt 0,67 Mol je Mol POTA. Bei Temperaturen über 150° C ist eine zunehmende Kondensation und damit parallel verlaufende Wasserunlöslichkeit zu beobachten. Der Stickstoffgehalt der Reaktionsprodukte nimmt ständig ab, bis schließlich bei 900° C mit dem $(OPN)_n$ ein definierter Endpunkt erreicht ist.

Bei 1000° C im Vakuum bilden sich auch farbige, phosphinartig riechende Produkte.

2) Allgemeine Betrachtungen zum thermischen Abbau des POTA

Im POTA sind die drei Hydroxylgruppen der Monophosphorsäure durch Amidogruppen ersetzt. Nach der Darstellung des POTA aus dem Trichlorid der Monophosphorsäure ist eine tetraedrische Anordnung des Sauerstoffatoms und der Amidogruppen um das Phosphoratom zu erwarten. Hydroxyl- und Amidogruppe sind nach dem Grimmschen Hydridverschiebungssatz in ihren Ionenradien fast gleich. Beide Gruppen zeigen einige gleichartige Reaktionen, die die Annahme analoger Bindungsverhältnisse im Molekül der Phosphorsäure und im Molekül des POTA nahelegen. Es darf also das POTA-Molekül als Pseudophosphorsäuremolekül bezüglich seines Baues angesehen werden. Dann ist aber anzunehmen, daß bei der Kondensation mehrerer POTA-Moleküle Produkte entstehen, die mit den Poly- bzw. Metaphosphaten [illegible]. Poly- und Metaphosphate setzen sich in ihren niedrigmolekularen Gliedern aus Ketten oder Ringen zusammen, in ihren höher und hochmolekularen aus verschieden langen Ketten von Phosphorsauerstofftetraedern. Die Polykondensation des POTA müßte demnach bei relativ niedrigen Temperaturen zur Bildung von Ringen oder kurzen Ketten, bei höheren Temperaturen zur Bildung langer Ketten führen. An der Stelle der Sauerstoffbrücken der Polyphosphate stünden dann in den Kondensationsprodukten des POTA die isosteren Imidobrücken.

Wie das Experiment jedoch zeigt, folgt das POTA in seinem thermischen Verhal-

ten nur teilweise seinem Analogon der Monophosphorsäure. Seine zwischen 85 und 110° C entstehenden ZPe sind mit Di-, Tri- und Tetraphosphat isoster, während seine ZPe, die um 150° C auftreten, möglicherweise der Tieftemperaturform des Maddrellschen Salzes, was ihren Aufbau anlangt, ähneln. Die bei höheren Temperaturen gebildeten ZPe wie $(OPN)_n$ oder die farbigen Produkte lassen indes keinen Vergleich mehr mit den Polyphosphaten zu.

Worin sich das POTA grundsätzlich vom Monophosphat unterscheidet, ist seine Unfähigkeit, ringförmige Imidophosphate - etwa TMPm, TeMPm - zu bilden, denn gerade die Tendenz zur Ringbildung ist bei den Sauerstoffanaloga besonders ausgeprägt. So entsteht z.B. das TMP sowohl durch einfaches Erwärmen von Diphosphat als auch durch Tempern aller Formen von Polyphosphaten wie Maddrellsches, Kurrolsches und Grahamsches Salz, während das TeMP durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Schwermetalloxyde bei etwa 400° C zugänglich ist.

b) Thermische Umsetzung von Natriumdiamidophosphat

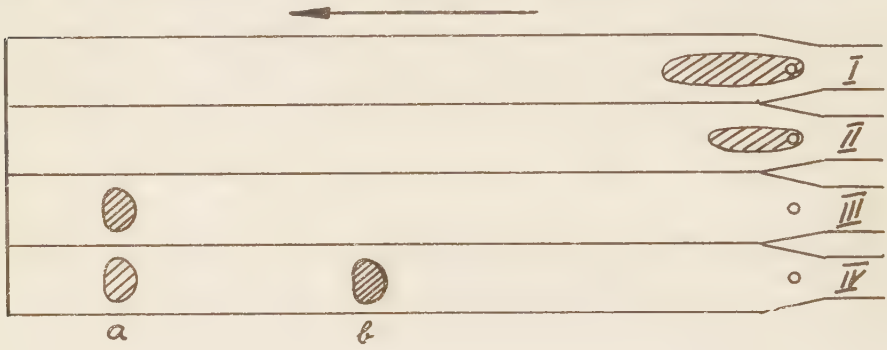
Nach der Beschreibung des thermischen Abbaus des POTA als 3-wertigem Amid der Monophosphorsäure soll nun die eines 2-wertigen Amids, des Natriumdiamidophosphates (DAP) folgen. Reines DAP wurde zuerst von K l e m e n t und K o c h (9) auf dem Wege über POTA dargestellt. Später erhielten K l e m e n t und B i b e r a c h e r (15) aus dem Diamidophosphorsäurephenylester und Natronlauge bzw. aus Silberdiamidophosphat und Natriumbromid das gleiche Salz.

Die Möglichkeiten zur Kondensation sind beim DAP gegenüber jenen des POTA stark eingeschränkt. G. B i b e r a c h e r hat zwei Wege der Kondensation beschrieben, wovon der eine kettenförmige, der andere ringförmige Endstoffe erwarten läßt. Die von ihm durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß Ringkondensation praktisch nicht eintritt. Dies steht ganz im Einklang mit den Erfahrungen, die in dieser Arbeit beim thermischen Abbau des POTA gesammelt wurden. Die Reaktionsprodukte, die B i b e r a c h e r in seiner Arbeit beschreibt, setzen sich - wie beim POTA - aus einer Anzahl Komponenten verschiedenen Kondensationsgrades zusammen. So enthält z.B. sein bei 160° C im Vakuum von 1 Torr dargestelltes Kondensationsprodukt Amido-Imido-oligophosphate mit 2 bis 6 P-Atomen, ein anderes, bei 250° C erhaltenes zeigt einen Stickstoffgehalt, der einer durchschnittlichen Kettenlänge von 16 P-Atomen entspricht. Beide ZPe sind seinen Angaben zufolge in Wasser löslich.

Über 250° C ging B i b e r a c h e r bei seinen Untersuchungen nicht hinaus. Hieran knüpft nun diese Arbeit an. Es werden Zersetzungsversuche bei 450, 550, 700, 800 und 900° C durchgeführt und zwar im offenen Platintiegel bei 24-stündiger Reaktionsdauer. Es wurde stets wasserfreies DAP verwendet.

Alle Umsetzungsprodukte sind wasserlösliche Substanzgemische. Sie erscheinen im folgenden Papierchromatogramm durchweg als langgezogene Flecke, die sich bis zum Auftragspunkt erstrecken:

Abb. 6: Papierchromatogramm zur Erkennung der Zersetzungsprodukte des DAP.



Länge des Papierstreifens 40 cm, Wanderungszeit 24 Std.

Bahn I: ZP bei 450 und 550° C
" II: ZP bei 700, 800 und 900° C
" III: ZP bei 900° C, anschließend 24 Std. bei 450° C getempert
" IV: Vergleichssubstanzen.

Der Stickstoffgehalt der einzelnen Reaktionsprodukte nimmt mit steigender Temperatur ab (siehe Tabelle 2) und wird bei 900° C, dem Schmelzpunkt des DAP, Null. Die Schmelze erstarrt zu einem Glas von großer Härte und Spröde, das sich in kaltem Wasser nur wenig löst. Pulverisiert man es, dann geht es in Wasser von 40 - 50° C in Lösung.

Da die Schmelze stickstoffrei ist, war zu entscheiden, um welches Phosphat es sich handelte. Das hiervon angefertigte Papierchromatogramm (siehe Abb. 6) deutet auf ein hochpolymeres Phosphat. Zerreibt man die Schmelze zu einem ganz

Tabelle 2.

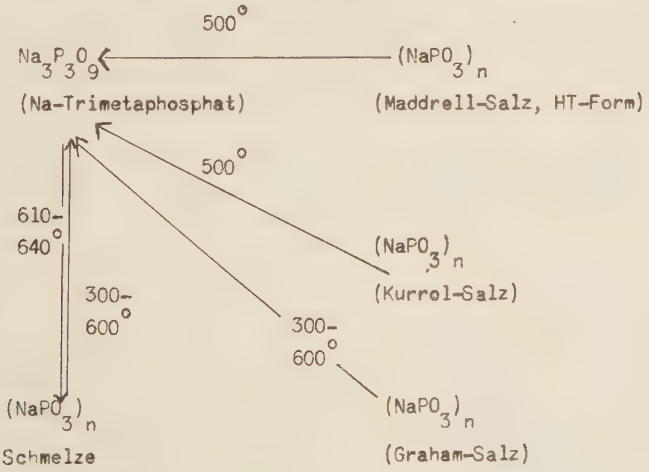
ZP bei °C	% N
450	4,45
550	2,35
700	0,95
800	0,17
900	0,00

Stickstoffgehalt der ZPe des DAP.

feinen Pulver und tempert dies bei 450° C etwa 24 Stunden lang, dann erhält man eine sehr leicht wasserlösliche Substanz, die papierchromatographisch (siehe Abb. 6) und röntgenographisch durch eine Pulveraufnahme eindeutig als TMP identifiziert werden konnte.

Alle hochpolymeren Phosphate können durch Tempern in TMP übergeführt werden. Wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, gehen die Hochtemperaturform des Maddrellschen Salzes und das Kurrolsche Salz durch Tempern bei Temperaturen über 500° C in TMP über. Das Grahamsche Salz kann bei Temperaturen von 300-600° C in TMP umgewandelt werden. Da das bei 900° C erhaltene ZP des DAP bei 450° C in TMP übergeht, muß man annehmen, daß sie aus Grahamschem Salz besteht. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß die pulverisierte DAP-Schmelze wasserlöslich ist, während sowohl das Kurrolsche als auch das Maddrellsche Salz unlöslich sind.

Tabelle 3: Übergänge zwischen kondensierten Phosphaten (nach Thilo).



Der Verlauf der thermischen Zersetzung des DAP sieht also etwa wie folgt aus:

Es bilden sich bei Temperaturen bis zu 250° C kettenförmig gebaute Natrium-

salze von Amido-Imido-polyphosphaten, die eine mittlere Kettenlänge von 18 P-Atomen besitzen.

Zwischen 250 und 800° C erhält man Stoffe, die sich aus (stickstoffhaltigen) Imidopolyphosphaten und (stickstoffreien) Polyphosphaten zusammensetzen.

Bei 900° C schließlich besitzt das Reaktionsprodukt keinen Stickstoff mehr. Das Endprodukt des thermischen Abbaus des DAP an der Luft ist Grahamsches Salz.

c) Thermische Umsetzung von Natriummonoamidophosphat

Waren schon beim DAP die Kondensationsmöglichkeiten gegenüber jenen des POT stark reduziert, so kann man beim Natriummonoamidophosphat (MAP) nur noch deren zwei erwarten: Die eine führt durch Abspaltung von 1 Mol Ammoniak aus 2 Molen MAP zum Tetra-natrium-imidodiphosphat, die andere durch Verlust von 2 Molen Ammoniak aus 3 Molen MAP, zum Hexanatrium-nitrido-triphosphat. Beide Verbindungen sind in reiner Form erstmals von K l e m e n t und B i b e r a c h e r (16) dargestellt worden. Sie erhielten das Imidodiphosphat durch Erhitzen des völlig entwässerten MAP bei Ölpumpenvakuum auf 210° C im Verlaufe von 7 Tagen, und im gleichen Zeitraum und ebenfalls bei Ölpumpenvakuum gelangter sie bei 450° C zum Nitridotriphosphat. Diese Verbindung scheint der Endpunkt der Kondensation des MAP zu sein.

Hier soll nun untersucht werden, wie sich das MAP bei höheren Temperaturen und gewöhnlichem Druck an der Luft, insbesondere als Schmelze verhält. Es wurde zunächst - wie das DAP - im offenen Platintiegel bei 600, 800 und 1000° C für 24 Stunden erhitzt. Es zeigt sich (siehe Tabelle 4) auch hier, daß der Stickstoffgehalt der Umsetzungsprodukte mit der Temperatur abnimmt und bei 1000° C, dem Schmelzpunkt der Substanz, Null wird. Bezüglich ihres Stickstoffgehaltes verhalten sich also die Schmelzen von MAP und DAP völlig gleichartig. Das Papierchromatogramm in Abbildung 7 zeigt jedoch, daß es sich chemisch um verschiedene Stoffe handelt. Die langgezogenen Flecke der ZPe des MAP liegen alle in der Gegend des Diphosphates. Das MAP bildet also an der Luft oberhalb 450° C (Entstehungspunkt des Nitridotriphosphates im Vakuum) bereits zum Teil Natriumdiphosphat. Pulverisiert und

Tabelle 4.

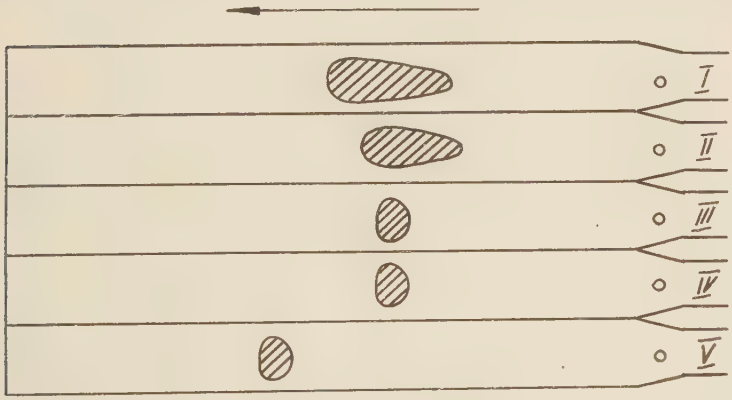
ZP bei °C	% N_2
600	2,53
800	1,00
1000	0,00

Stickstoffgehalt der ZPe des MAP.

tempert man die Schmelze bei 400° C etwa 24 Stunden lang, dann entsteht, wie das Papierchromatogramm in Abbildung 7 zeigt, ein einziger scharfer Fleck von Natriumdiphosphat. Auch eine Röntgenaufnahme beweist eindeutig, daß das stickstoffreie ZP des MAP aus reinem Natriumdiphosphat besteht.

Zersetzt man MAP im Quarzrohr bei 1 Torr Druck und 1000° C, so bildet sich neben einer weißen Substanz (=Natriumdiphosphat) ein Produkt, welches den gleichen Geruch nach Phosphin und dieselben Farbschattierungen aufweist, wie das auf Seite 17 erwähnte aus POTA bei 1000° C und 1 Torr entstehende. Auf eine analytische Untersuchung dieses Stoffes mußte, da er ebenfalls nur in geringfügiger Menge als feiner, nicht abnehmbarer Film auftritt, verzichtet werden.

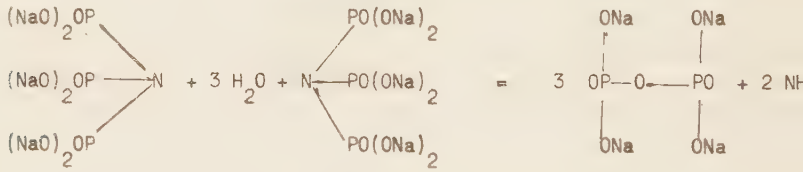
Abb. 7: Papierchromatogramm zur Erkennung der Zersetzungsprodukte des MAP



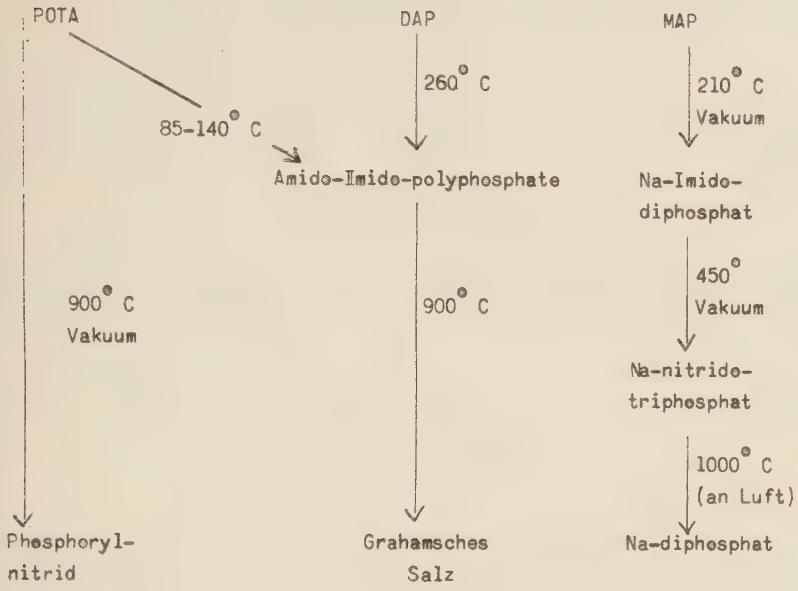
Länge des Papierstreifens 40 cm, Wanderungszeit 24 Std.

Bahn I: ZP bei 600 und 800° C
" II: ZP bei 1000° C
" III: Bei 1000° C erhaltenes und anschließend bei 400° C getempertes ZP und bei 1000° C im Quarzrohr erhaltenes ZP
" IV: Diphosphat } Vergleichssubstanzen
" V: MAP }

Die thermische Zersetzung des MAP verläuft im ganzen gesehen weniger kompliziert als die des DAP oder die des POTA. Die bei niederen Temperaturen im Vakuum entstehenden Stoffe sind vor allen Dingen keine Gemische, sondern einheitlich. Bei höheren Temperaturen an der Luft treten jedoch, worauf die langen Flecke in den Chromatogrammen hinweisen, Gemenge auf, deren Hauptbestandteil augenscheinlich bereits Diphosphat ist. Man kann sich den Reaktionsverlauf ohne Vakuum so vorstellen, daß zunächst (bei 210° C) alles MAP in Na-Imidodiphosphat übergeht. Möglicherweise werden hier bereits unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit ein Teil der Imidogruppen gegen Sauerstoffbrücken ausgetauscht. Bei 450° C kondensiert Imidodiphosphat zu Nitridotriphosphat, dessen Stickstoff bei weiterer Steigerung der Temperatur bei je zwei Mol Nitridophosphat durch Sauerstoff ersetzt wird unter Bildung von drei Mol Diphosphat. Da bis zum Schmelzpunkt sehr deutlich Ammoniak-Entwicklung zu beobachten ist, muß man die Feuchtigkeit der Luft für den Austausch der Imidobrücken gegen Sauerstoff gemäß folgender Gleichung verantwortlich machen:



d) Schema der thermischen Umsetzungsprodukte von POTA, DAP, MAP.



III. Umsetzung von Natriumtetrametaphosphimat mit Säure, Alkali und Wasser

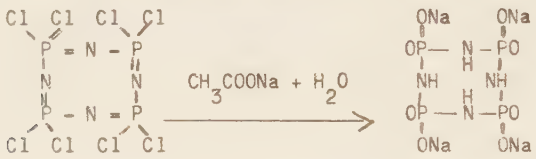
Imidopolyphosphate, wie sie durch Erhitzen von POTA oder DAP oder durch Umsetzung von $OPCl_3$ mit NH_3 entstehen, sind in wässriger Lösung von Zimmertemperatur beständig. In der Siedehitze jedoch tritt eine Spaltung ein, die zu Amidophosphat und Monophosphat führt. In saurer Lösung unterliegt auch die NH_2-Gruppe des Amidophosphates der Hydrolyse, so daß nur Monophosphat entsteht. Ringförmige Imidophosphate sind in wässriger Lösung ebenfalls haltbar und zersetzen sich in konzentrierten Säuren unter Bildung von Ammoniumphosphat. Behandelt man sie aber mit verdünnten Säuren, so wandeln sie sich nicht unmittelbar in Ammoniumphosphat um, sondern liefern mehrere Hydrolysezwischenprodukte, wie dies insbesondere O.T. Q u i m b y und Mitarbeiter (17) und gleichzeitig A. K ü h n (18) am TMPm gezeigt haben. Sie machten dabei die überraschende Feststellung, daß eine hydrolytische Aufspaltung des TMPm-Ringes unter Ausbildung kettenförmiger Imidophosphate zunächst nicht eintritt.

Vielmehr bleibt während der Hydrolyse der Ring anfänglich erhalten und es werden nacheinander die drei Imidobrücken durch Sauerstoff ersetzt:

TMPm ⟶ Diimido-trimetaphosphat ⟶ Imido-trimetaphosphat ⟶ TMP

Erst das TMP spaltet in Diphosphat und Monophosphat auf. Gegenüber verdünnten oder konzentrierten Alkalien erwies sich TMPm als beständig, während es durch Kochen in Wasser ebenfalls Zersetzung erleidet. Diese recht interessanten Ergebnisse von Q u i m b y und Mitarbeitern und von K ü h n waren der Anlaß, das TeMPm in analoger Weise zu untersuchen.

TeMPm wurde erstmals von H.N. S t o k e s (12) aus dem tetrameren Phosphornitrilchlorid durch Hydrolyse seiner ätherischen Lösung mit einer Lösung von Natriumacetat in Wasser dargestellt:



Es unterscheidet sich papierchromatographisch vom TMPm durch eine kleinere Wanderungsweite; in ähnlicher Weise sind die Sauerstoffverbindungen TePM und TPM voneinander verschieden.

Vorweg ist zu bemerken, daß das TeMPm, im Gegensatz zum TMPm beim Kochen mit Wasser keine Zerstörung erleidet. Während dieses schon nach 3-stündigem Kochen seiner wässrigen Lösung nach A. K ü h n (18) hydrolysiert wird, ist jenes so stabil, daß es selbst nach 24-stündigem Kochen seiner wässrigen Lösung keinerlei Veränderung zeigt.

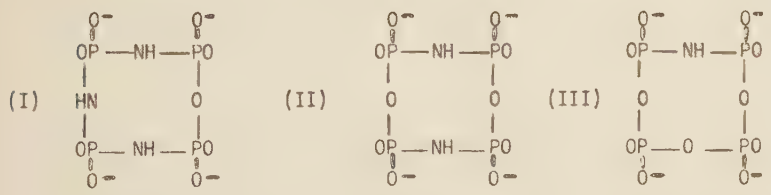
Auch der Versuch einer Hydrolyse mit KOH hatte trotz Anwendung verschiedener Konzentrationen und 24-stündiger Versuchsdauer zu keiner Veränderung des TeMPm geführt. Diese Tatsache steht ganz im Einklang mit den Ergebnissen, die K ü h n bei seinen Untersuchungen am TMPm erhielt.

Sehr grundlegende Veränderungen ergeben sich dagegen bei der Säurehydrolyse. Dabei muß von großer Verdünnung ausgehend ein p_H-Wert gefunden werden, bei dem eben erst eine Reaktion des TeMPm-Ringes eintritt. In diesem Falle hatten sich bei 24-stündiger Versuchsdauer p_H-Werte von 2 und 3 als geeignet erwiesen. Beide bringen das gleiche Ergebnis, wobei allerdings zu bemerken ist, daß bei p_H 2 bereits beträchtliche Mengen Monophosphat entstehen. Bei p_H 4 bleibt der größte Teil des Ausgangsproduktes erhalten, während die Hydrolys

produkte mit jenen bei p_H 2 und 3 erhaltenen übereinstimmen. Die Säurehydrolyse des TeMPm ergibt stets ein uneinheitliches Reaktionsprodukt. Ein Papierchromatogramm desselben zeigt eine Reihe von Flecken, von denen nur einige anhand von Vergleichssubstanzen identifiziert werden können, während die übrigen von unbekannten Stoffen herrühren. Damit wird die Möglichkeit, alle ZPe unmittelbar papierchromatographisch zu identifizieren, erschwert.

Nun haben aber Q u i m b y und Mitarbeiter (17) von den Hydrolyseprodukten des TPMm Chromatogramme erhalten, die in auffallender Weise jenen ähneln, die von den Reaktionsprodukten der Säurehydrolyse des TeMPm angefertigt wurden. Da TMPm und TeMPm in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften weitgehende Übereinstimmung zeigen, in Bezug auf Löslichkeit und Stabilität wie die Homologen einer Reihe, so kann man wohl erwarten, daß auch ihre Zerstörung durch Säure - mit graduellen Unterschieden - den gleichen Weg nimmt. Dann ist es aber möglich, auf Grund von Analogieschlüssen, wenn auch nicht exakt, so doch mit großer Wahrscheinlichkeit, Hydrolysenprodukt und -Weg des TeMPm durch Chromatogramm-Vergleich zu bestimmen.

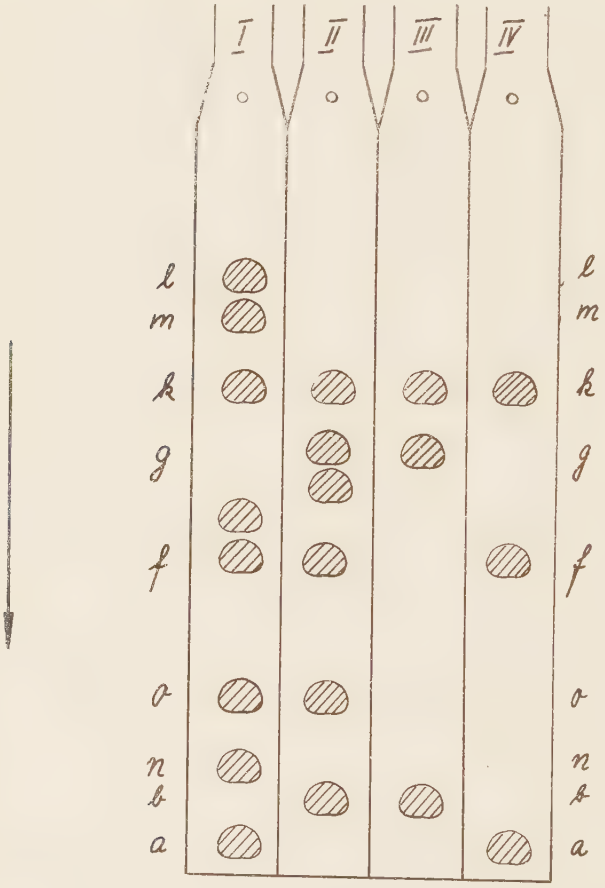
Wie schon erwähnt, haben Q u i m b y und Mitarbeiter festgestellt, daß die Hydrolyse von TMPm durch Säure über ringförmige Zwischenverbindungen mit einer, zwei und drei Sauerstoffbrücken anstelle der Imidobrücken im TMPm-Ring fortschreitet. Dieses wichtige Ergebnis sinngemäß auf die TeMPm-Hydrolyse übertragen läßt folgende Verbindungen erwarten:



Triimidotetrametaphosphat — Diimidotetrametaphosphat — Imidotetrametaphosphat

Vergleicht man auf dem Papierchromatogramm in Abbildung 8 die Säurehydrolysenprodukte des TMPm und des TeMPm, dann erkennt man, daß auf Bahn I zwischen TMPm (f) und TMP (a) zwei (n,o), und auf Bahn II zwischen TeMPm (g) und TeMP (b) drei Flecke liegen. Im ersteren Falle handelt es sich, wie Q u i m b y bewiesen hat, um Imido- und Diimido-trimetaphosphat, im letzteren offensichtlich um die 3 bislang unbekannten Stoffe (I), (II), (III).

Abb. 8: Papierchromatogramm zur Erkennung der Hydrolyseprodukte des TeMPm in Säure.



Bahn I: Hydrolyseprodukt des TMPm nach K ü h n
" II: Hydrolysenprodukt des TeMPm in n/10, n/50, n/100, n/1000 Säure
" III: } Vergleichssubstanzen
" IV: }

Kettenimidophosphate, wie sie Q u i m b y in Gestalt eines einzigen, K ü h n aber, bei der Nacharbeitung der Quimbyschen Versuche in zweifacher Form, des Imidodiphosphates und des Amido-diimido-triphosphates erhielt, sind bei der TeMPm-Hydrolyse weder bei p_H 2 und 3 noch bei p_H 4, wo sie noch einigermaßen beständig wären, zu beobachten.

Im großen und ganzen gesehen ergibt sich für die Säurehydrolyse des TeMPm und der des TMPm das gleiche Bild. Der hydrolytische Abbau erfolgt über Imidogruppen und Sauerstoffbrücken enthaltende cyclische Phosphate. Der Austausch der Imidobrücken des TeMPm durch Sauerstoff hat gegenüber der Ringspaltung, die zur Bildung von kettenförmigen Imidophosphaten führt, den Vorrang. Als bisher unbekannte, neue Stoffe erhält man, allerdings im Gemenge, Imidotetrametaphosphat, Diimidotetrametaphosphat und Triimidotetrametaphosphat.

IV. Darstellung und Verhalten von Arsentriamid. $As(NH_2)_3$.

a) Frühere Versuche zur Darstellung von Arsentriamid

Versuche zur Synthese von Arsentriamid aus Arsentrichlorid und Ammoniak wurden seit 1830 in großer Zahl gemacht. In der Literatur finden sich folgende Angaben über Darstellung und Eigenschaften des Arsentriamids:

Nach F. W ö h l e r und J. L i e b i g (19) wird bei der Absorption von Ammoniakgas durch Arsentrichlorid unter Wärmeentwicklung eine weiße, wasserlösliche Substanz gebildet, der H. R o s e (20) die Zusammensetzung $2\ AsCl_3 \cdot 7\ NH_3$ zuschrieb. Nach L. P a s t e u r (21) hat die Verbindung die Zusammensetzung $2\ AsClNH \cdot 4\ NH_4Cl \cdot NH_3$. Sie löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung und scheidet sich beim Eindampfen kristallin aus. P e r s o z (22) bekam bei der Ammoniakabsorption durch Arsentrichlorid einen Stoff, dem er folgende Formel zuschrieb: $AsCl_3 \cdot 2\ NH_3$. H. W e y e r (23) erhielt aus Arsentrichlorid und Ammoniak eine Substanz, die in Wasser Ammoniak und Arsentrioxyd liefert. Als er versuchte, das neben der Arsenverbindung entstehende Ammoniumchlorid mit flüssigem Ammoniak abzutrennen, stellte er fest, daß auch das "Arsentriamid" gelöst wird. Nach B e s s o n und R o s s e t (24) bildet sich bei -20° C eine hellgelbe feste Substanz der Zusammensetzung $AsCl_3 \cdot 4NH_3$, die im Vakuum bei 200° C vollständig subli-

miert unter Bildung eines gelben hornartigen Produktes der Formel $2\ AsCl_3 \cdot 7\ NH_3$. C. H u g o t (1) setzte Ammoniakgas bei tiefer Temperatur mit den Chloriden, Bromiden und Jodiden des dreiwertigen Arsens um. Arsentrichlorid sättigte er bei Temperaturen von -30 bis -40° C mit Ammoniakgas. Seinen Angaben gemäß verläuft die Umsetzung nach folgender Gleichung:

$$AsCl_3 + 6\ NH_3 = As(NH_2)_3 + 3\ NH_4Cl \qquad (I)$$

Das so gebildete Arsentriamid beschreibt er als grauweißes, amorphes, in flüssigem Ammoniak unlösliches Pulver, welches unterhalb 0° C bei Feuchtigkeitsausschluß, in Ammoniakatmosphäre bei normaler Temperatur beständig sein soll. An der Luft soll es sich oberhalb 0° C zersetzen:

$$2\ As(NH_2)_3 = As_2(NH)_3 + 3\ NH_3$$

Die hier angeführten Angaben aus der älteren Literatur lassen die große Ungewißheit deutlich erkennen, ob die genannten Forscher jemals ein reines Amid des Arsens in Händen hatten.

b) Darstellung von reinem Arsentriamid

Arsentriamid entsteht durch Umsetzung von Arsentrichlorid mit Ammoniak in Chloroform bei -75° C gemäß obiger Gleichung (I). Dabei ist besonders zu beachten, daß unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß zu arbeiten ist. Das mit gebildete Ammoniumchlorid kann durch Extraktion mittels flüssigen Ammoniaks entfernt werden, wobei allerdings Verluste an Arsentriamid auftreten, da auch dieses - obgleich weniger leicht als Ammoniumchlorid - in Ammoniak löslich ist.

Arsentriamid ist eine nach Ammoniak riechende, äußerst leicht zersetzliche Substanz. Es ist in Ammoniak ohne Veränderung löslich, in Wasser, worin es sich sehr leicht löst, erleidet es Hydrolyse unter Bildung von arseniger Säure.

c) Zersetzung von Arsentriamid an Luft

Phosphoroxytriamid wie Phosphorthiotriamid gehen beim Stehenlassen an Luft in Diamidophosphat bzw. Diamidothiophosphat über:

$$OP(NH_2)_3 + H_2O = OP(NH_2)_2(OH) + NH_3$$

$$SP(NH_2)_3 + H_2O = SP(NH_2)_2(OH) + NH_3$$

Analog könnte Arsentriamid in diamidoarsenige Säure umgewandelt werden:

$$As(NH_2)_3 + H_2O = As(NH_2)_2(OH) + NH_3$$

Läßt man Arsentriamid an der Luft stehen, dann klingt die am Anfang sehr starke Ammoniakentwicklung sehr rasch ab. Nach einem Tag etwa ist die Substanz völlig stickstoffrei. Eine quantitative Arsenbestimmung des ZPs ergibt einen Arsenwert, der dem des Arseniks entspricht. Demnach ist die Zersetzung des $As(NH_2)_3$ an Luft wie folgt zu formulieren:

$$2\,As(NH_2)_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 6\,NH_3$$

Der Reaktionsverlauf im Sinne dieser Gleichung wird durch die Tatsache bestätigt, daß eine Pulveraufnahme des ZPs die Linien des Arseniks zeigt.

d) Thermische Zersetzung von Arsentriamid

Während POTA unter Feuchtigkeitsausschluß erst bei 85° C zerstört wird, spaltet das Arsentriamid bereits bei -40° C Ammoniak ab; das Reaktionsprodukt ist, wie die Papierchromatographie, die in gleicher Weise wie bei Verbindungen des Phosphors ausgeführt wird, zeigt, ein Substanzgemisch. POTA und Arsentriamid verhalten sich also ähnlich: Es entstehen jeweils uneinheitliche Reaktionsprodukte. Während nun die ZPe des POTA anhand bekannter Vergleichssubstanzen wie IDTA und DITPA wenigstens teilweise identifiziert werden können, entfällt diese Möglichkeit zur Untersuchung der ZPe des Arsentriamids, da keine analogen Verbindungen des Arsens bekannt sind. Eine Untersuchung der ZPe des Arsentriamids muß sich also auf die Analyse beschränken, die bei Gemischen natürlich nur statistische Angaben machen kann.

Es wurden Zersetzungsversuche bei -40, -20, +20 und 100° C durchgeführt. Der Übersichtlichkeit halber seien die Atomverhältnisse der entsprechenden ZPe hier vorangestellt:

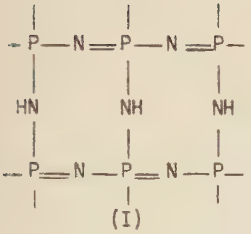
ZP bei -40° C : As:N = 1:2,21
ZP bei -20° C : As:N = 1:1,97
ZP bei +20° C : As:N = 1:1,71
ZP " +100° C : As:N = 1:1,22

Nimmt man an, daß wie beim POTA Imidoarsenverbindungen durch intermolekulare Ammoniakabspaltung gebildet werden können, dann kann, wie ein Vergleich der obigen Atomverhältnisse mit den in Tabelle 5 für Poly-imido-arsenigsäureamide angegebenen zeigt, lediglich das bei -40° C erhaltene ZP als kettenförmig gebaut angesehen werden.

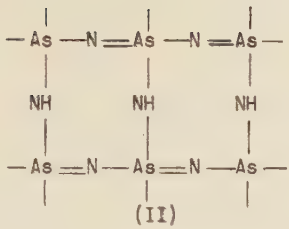
Tab. 5: Atomverhältnisse der niederen Glieder der Amide von As-NH-Ketten.

	As : N
$As(NH_2)_3$	1 : 3
$As_2(NH_2)_4(NH)$	1 : 2,5
$As_3(NH_2)_5(NH)_2$	1 : 2,33
$As_4(NH_2)_6(NH)_3$	1 : 2,25
$As_5(NH_2)_7(NH)_4$	1 : 2,20
$As_6(NH_2)_8(NH)_5$	1 : 2,166
$As_7(NH_2)_9(NH)_6$	1 : 2,142
$As_n(NH_2)_{n+2}(NH)_{n-1}$	1 : 2

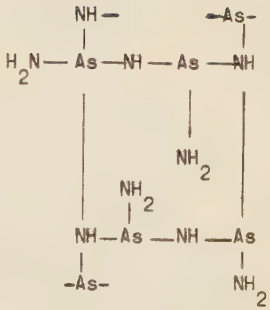
Das bei -20° C gebildete ZP hingegen kann, wie sein Atomverhältnis zeigt, nicht aus As-NH-Ketten bestehen, da ja das Endglied der Reihe in Tabelle 5 ein Atomverhältnis As:N = 1:2 besitzt. Vielmehr muß man hier annehmen, daß bereits eine mehrdimensionale Vernetzung eingetreten ist. Dabei drängt sich ein Vergleich mit der Struktur des Phosphams auf, einer Verbindung, der S t e g e r (25) auf Grund seiner IR-spektroskopischen Untersuchungen die folgende Formel (I) zuschrieb. Ersetzt man den Phosphor durch Arsen, so ergibt sich Formel (II). Eine weitere Möglichkeit der Vernetzung ist in Formel (III) angedeutet, der wie (I) und (II) ein Atomverhältnis As:N = 1 : 2 zukommt.



(I)



(II)



(III)

Bei +20° C bildet sich ein ZP (As : N = 1 : 1,71), das nicht mehr durch die Formeln (II) und (III) beschrieben werden kann. Auch über das bei +100° C erhaltene Produkt (As : N = 1 : 1,22) läßt sich hinsichtlich seiner Struktur keine Aussage machen.

In seinem thermischen Verhalten stimmt das Arsentriamid mit dem POTA insoweit überein, als es wie dieses mit steigender Temperatur stickstoffärmer wird und bei relativ niederen Temperaturen (beginnende Zersetzung) mit großer Wahrscheinlichkeit kettenförmige ZPe bildet.

Durch zukünftige Untersuchungen wird das Verhalten des Arsentriamids bei höheren Temperaturen noch genauer untersucht werden müssen.

C
EXPERIMENTELLER TEIL

I. Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit Ammoniak

Es wird jeweils $OPCl_3$ mit Ammoniak im Molverhältnis 1 : 2 umgesetzt.

a) Umsetzung bei -20° C

Das Reaktionsgefäß R der Abbildung 9 füllt man mit 200 ml über P_2O_5 getrocknetem Chloroform und 30,7 g $OPCl_3$ und kühlt unter heftigem Rühren auf -20° C ab. Dann öffnet man den kühlbaren Tropftrichter T, dessen Inhalt bestehend aus 350 ml trockenem Chloroform und 6,8 g Ammoniak auf -20° C abgekühlt wurde, langsam soweit, daß alle 3-4 Sekunden ein Tropfen austritt. Auf diese Weise wird im Verlaufe von etwa 6 Stunden das NH_3 mit dem $OPCl_3$ vereinigt. Dabei ist besonders zu beachten, daß beide Reaktionspartner stet gut gekühlt sind und daß durch kräftiges Rühren für eine gute Durchmischung gesorgt wird. Sobald alles Chloroform/Ammoniak eingetropft ist, wird noch etwa eine halbe Stunde weitergerührt. Dann filtriert man unter Feuchtigkeit ausschluß ab. Das Reaktionsprodukt, eine feste, feinkristalline, reinweiße Masse, wird mit trockenem Chloroform und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über frischem Calziumchlorid aufbewahrt.

Ausbeute an Reaktionsprodukt: ca. 15 g.

Um zu prüfen, wie weit das $OPCl_3$ umgesetzt ist, destilliert man das Filtrat im Wasserstrahlvakuum ab. Dabei zeigt sich, daß ein Rückstand von $OPCl_3$ bleibt. Das $OPCl_3$ wird also beim Molverhältnis $OPCl_3 : NH_3 = 1 : 2$ nicht vollständig umgesetzt.

b) Umsetzung bei -30° C

Zur Durchführung dieses Versuches wurde eine Versuchsanordnung, wie sie in Abbildung 10 gezeigt ist, verwendet. Dabei wird in der geeichten Kältefalle F zunächst eine bestimmte Ammoniakmenge kondensiert, in diesem Falle wieder 6,8 g. Sodann füllt man in die Reaktionsbirne R ein Gemisch von 300 ml Chloroform und 30,7 g $OPCl_3$ und kühlt unter gleichzeitigem Rühren auf -30° ab. Nun wird das Ammoniak in langsamem Strom eingeleitet, wobei der zwische geschaltete Blasenzähler ein Einregulieren des NH_3-Stromes gestattet. Nach

etwa 5-6 Stunden ist die Reaktion beendet. Es ist noch eine halbe Stunde zu rühren, dann wird abfiltriert und mit Chloroform und Äther gewaschen.

Ausbeute an Reaktionsprodukt: 15 g.

c) Umsetzung bei -50° C

Zur Durchführung dieses Versuches wurde die Versuchsanordnung der Abbildung 10 benutzt. Der Verlauf des Experimentes gleicht in allen Einzelheiten dem der Umsetzung bei -30° C. Auch die Mengen- und Verdünnungsverhältnisse waren dieselben.

Ausbeute an Reaktionsprodukt: 15 g.

d) Umsetzung bei -70° C

Auch bei diesem Versuch wurde die Versuchsanordnung der Abbildung 10 benutzt. Verlauf des Experimentes, Mengen- und Verdünnungsverhältnisse waren dieselben wie beim vorhergehenden.

Ausbeute an Reaktionsprodukt: 16 g.

e) Umsetzung von Phosphoroxybromid mit Ammoniak bei -50° C und -70° C

Im Reaktionsgefäß der Abbildung 10 befindet sich bei -50 bzw. -70° C ein Gemisch von 400 ml Chloroform und 57,4 g Phosphoroxybromid. Im Verlauf von 5-6 Stunden werden aus der Kältefalle F 6,8 g NH_3 in das Reaktionsgefäß eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wird wie bei den obigen Versuchen beschrieben, gewaschen und getrocknet.

Ausbeute an Reaktionsprodukt: 25 g.

II. Thermische Umsetzung von Phosphoroxytriamid

a) Versuche bei Temperaturen zwischen 85 und 110° C

Für alle bei den genannten Temperaturen durchgeführten thermischen Zersetzungsversuche wurde die in Abbildung 11 skizzierte Apparatur verwendet. Als Reaktionsmedien werden trockenes Benzol oder Toluol oder ein Gemisch aus beiden, je nach der gewünschten Reaktionstemperatur, benutzt. Eine abgewogene Menge POTA wird zusammen mit etwa 60 ml Benzol-Toluolgemisch in das Reaktionsgefäß R eingebracht. Im Kolben T befindet sich, je nach der eingewogenen Substanzmenge, eine bestimmte Menge Schwefelsäure bekannter Normalität. Nun ist auf die gewünschte Temperatur zu erwärmen und gleichzeitig ein schwaches Wasserstrahlvakuum anzulegen, damit das entwickelte NH_3 quantitativ in den Kolben T gelangt. Während der Reaktion ist zu beachten, daß im Säurekolben T gleichmäßige Blasenentwicklung stattfindet und keine Säure durch das Einleitungsrohr in das mit NaOH gefüllte Sicherheitsgefäß F hochgezogen wird. Bei Reaktionsende ist noch etwa eine halbe Stunde Luft durchströmen zu lassen. Dann wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit filtriert, mit Äther gewaschen und über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.

Bei allen zwischen 85 und 110° C gebildeten Abbauprodukten handelt es sich um farblose kristalline Stoffe, die ausnahmslos in Wasser leicht, in allen anderen Lösungsmitteln dagegen unlöslich sind. An der Luft nehmen sie mehr oder weniger schnell Wasser auf, um bei längerem Stehenlassen völlig zu zerfließen.

Analyse der ZPe bei 105° C:

Phosphor:

1. 140,2 mg Substanz ergaben 179,3 mg $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 35,70 % P
2. 140,2 mg Substanz ergaben 179,4 mg $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 35,70 % P

Gesamtstickstoff:

1. 51,4 mg Substanz verbrauchten 14,4 ml n/10 HCl, entsprechend 39,20 % N
2. 38,8 mg Substanz verbrauchten 11,0 ml n/10 HCl, entsprechend 39,69 % N

Amidostickstoff:

	Substanz in mg	Druck (Torr)	Temp. °C	N_2-Volumen in ml	% Amido-stickstoff
1.	31,4	710	19	8,9	30,3
2.	42,6	710	20	12,0	30,0

P : N(gesamt) : N(Amido) = 1 : 2,23 : 1,7.

Analyse des ZPs bei 110° C.

Phosphor:

1. 154,0 mg Substanz ergaben 205,1 mg $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 37,1 % P

2. 154,0 mg Substanz ergaben 205,1 mg $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 37,1 % P

Gesamtstickstoff:

1. 63,7 mg Substanz verbrauchten 17,4 ml n/10 HCl, entsprechend 38,22 % N

2. 50,9 mg Substanz verbrauchten 14,0 ml n/10 HCl, entsprechend 38,52 % N

Amidostickstoff:

	Substanz in mg	Druck(Torr)	Temp(°C)	N_2-Volumen in ml	% Amido-stickstoff
1.	27,3	721	24	7,5	29,1
2.	41,7	721	24	11,4	28,8

P : N (gesamt) : N (Amido) = 1 : 2,29 : 1,73.

Der Übersicht halber sind die Ergebnisse der Zersetzungsversuche des POTA tabellarisch angeordnet:

Tabelle 6: Zersetzungsversuche an POTA bei 8-stündiger Reaktionsdauer (vgl. Papierchromatogramm Abb. 5)

Zersetzungs-temp. in °C	Einwaage an POTA in mg	vom abgespaltenen NH_3 verbrauchte ml n/10 Säure	abgespaltene Menge NH_3 in mg	= Mole NH_3 pro Mol POTA
85	475	2,5	4,25	0,05
95	475	6,5	11,05	0,13
100	475	8,5	14,45	0,17
105	475	30,5	51,8	0,61
110	475	33,5	56,9	0,67

b) Versuche mit verschieden langer Dauer

Unter sonst gleichen Bedingungen wurde die Versuchsdauer variiert. Die Ergeb-

nisse sind in Tabelle 7 angeführt.

Tabelle 7: Zersetzungsversuche an POTA bei 105 bzw. 110° C und verschiedener Reaktionsdauer.

Zersetzg.-temp.	Versuchsdauer	Einwaage POTA in mg	vom abgespaltenen NH_3 verbrauchte ml n/10 HCl	Abgespaltene Menge NH_3 in mg	= Mole NH_3 pro Mol $OP(NH_2)_3$
105	2	950,0	41,0	69,7	0,41
	3	950,0	50,0	85,0	0,50
	8	950,0	61,0	103,7	0,61
110	2	1140,0	63,6	108,12	0,53
	3	1140,0	74,4	126,48	0,62
	8	1140,0	80,4	136,68	0,67

c) Versuche bei Temperaturen um 1000° C

Etwa 3 g POTA werden in dem Quarzrohr Q der Abbildung 12 zunächst auf etwa 1000° C erhitzt. Das hierbei entstehende Ammoniak ist mittels Ölpumpenvakuum vorsichtig abzusaugen. Wird kein NH_3 mehr entwickelt, dann wird langsam weiter erwärmt, das neu entstehende NH_3 wiederum entfernt und so weiter bis eine Temperatur von 1000° C erreicht ist. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet.

Das Reaktionsprodukt ist auf Seite 17 beschrieben. Die dort genannte weiße Substanz wurde durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter und anschließend mit konzentrierter Schwefelsäure hydrolysiert und analysiert:

Phosphor:

1. 140,4 mg Substanz ergaben 252,0 mg $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 50,0 % P

2. 117,8 mg Substanz ergaben 211,8 mg $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 50,0 % P

Stickstoff:

1. 108,2 mg Substanz verbrauchten 17,0 ml n/10 HCl, entsprechend 22,0 % N

2. 183,4 mg Substanz verbrauchten 30,0 ml n/10 HCl, entsprechend 22,8 % N

Für $(OPN)_n$ berechnet: 50,82 % P, 22,95 % N.

Atomverhältnis des Produktes: P : N = 1 : 0,99
Atomverhältnis von $(OPN)_n$: P : N = 1 : 1

III. Thermische Zersetzung von Natriumdiamidophosphat

Es wurden 5 Zersetzungsversuche durchgeführt. Dabei wurden zunächst unter Ölpumpenvakuum 10 g Salz bis zum Schäumungspunkt auf 160° C erhitzt (über die Schäumungsreaktion des DAP siehe bei G. B i b e r a c h e r (10)). Das Schäumungsprodukt wurde nun in Portionen von je 2 g offen im Platin-Tiegel auf 450, 550, 700, 800 und 900° C erhitzt und bei der jeweiligen Endtemperatur 24 Stunden belassen. Alle Reaktionsprodukte wurden auf Stickstoffgehalt sowie papierchromatographisch untersucht. Die Stickstoffbestimmung wurde nach K j e l d a h l durchgeführt, nachdem vorher durch Hydrolyse mit konzentrierter Schwefelsäure (etwa halbstündiges Kochen) der Stickstoff der ZPe in Ammoniumsulfat übergeführt worden war. Die Werte aus den 5 Versuchen finden sich in der Tabelle 8.

Tabelle 8: Stickstoffgehalt der ZPe des DAP.

°C	Einwaage in mg	verbrauchte ml n/10 HCl	% N
450	750,2	22,00	4,10
	600,8	17,15	3,99
550	814,7	13,9	2,35
	705,0	11,6	2,30
700	880,7	6,5	1,03
	835,5	5,3	0,88
800	890,1	1,3	0,20
	825,4	0,8	0,13
900	1550,0	0,0	0,0

IV. Thermische Zersetzung von Natriummonoamidophosphat

a) Zersetzung an Luft

Je 3 g MAP werden im lose bedeckten Platin-Tiegel auf 600, 800 bzw. 1000° C erhitzt. Die Erhitzungsdauer beträgt jeweils 24 Stunden. Die Untersuchung der ZPe geschieht auf die gleiche Weise wie beim DAP. Das Ergebnis bezüglich Stickstoffgehalt ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

Tabelle 9: Stickstoffgehalt der ZPe des MAP.

°C	Einwaage in mg	verbrauchte ml n/10 HCl	% N
600	1050,0	19,0	2,53
	1280,0	23,0	2,53
800	1564,6	11,2	1,00
	1446,2	10,4	1,00
1000	2560,0	0,0	0,0

b) Zersetzung im Vakuum

Etwa 3 g MAP werden in das Quarzrohr der Abbildung 12 gebracht und langsam unter zeitweiligem Absaugen von Ammoniak auf eine endliche Temperatur von 1000° C erwärmt. Nach 2,5 Stunden ist die Reaktion beendet. Das Umsetzungsprodukt ist uneinheitlich und weist von dunkelbraun über rotbraun-rot-gelb bis weiß viele Farbschattierungen auf. Die weiße Substanz ist, wie das Papierchromatogramm in Abbildung 7 zeigt, Natriumdiphosphat.

V. Versuche zur Hydrolytischen Aufspaltung des Natriumtetrametaphosphimats

a) Hydrolyse mit Wasser

1 g TeMPm wird in einem 100 ml Schliffkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler in 70 ml Wasser gelöst. Dann erwärmt man die Lösung bis zum schwachen Sieden. Nach 24 Stunden läßt man abkühlen und versetzt langsam mit Alkohol. Es fällt ein milchigtrüber Niederschlag. Dieser wird abfiltriert oder abzentrifugiert und mehrmals mit Alkohol und Aceton gewaschen. Anschließend wird chromatographiert (siehe Seite 28).

b) Hydrolyse mit Lauge

Da sich das TeMPm in Natronlauge schlecht löst, wird Kalilauge verwendet. Jeweils 1-2 g TeMPm werden in 50-70 ml n/10, n/50, n/100 Kalilauge gelöst und 24 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Dann läßt man abkühlen. Nach Zugabe von Alkohol wird der hierbei ausfallende Niederschlag abfiltriert, mit Aceton gewaschen und chromatographiert (s. S. 28).

c) Hydrolyse mit Säure

Jeweils 1 g TeMPm wird in 50-60 ml n/10, n/50, n/100 und n/1000 Schwefelsäure gelöst und für 24 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Anschließend wird abkühlen lassen und mit Alkohol versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und gewaschen. Bezüglich der Papierchromatogramme s.S. 28 .

VI. Arsentriamid

a) Darstellung des Arsentriamids

In der geeichten Falle F der in Abb. 13 skizzierten Apparatur werden zunächst 10 g Ammoniak kondensiert. Währenddessen füllt man in den Reaktionskolben R 300 ml über P_2O_5 getrocknetes Chloroform. Nach Einschalten des Rührers c ist mit Hilfe des Dewargefäßes D_1 die Temperatur von R auf -75° C zu erniedrigen. In dieses gekühlte Chloroform ist nun durch Schließen der Hähne a_1 a_3 a_4,

durch Öffnen des Hahnes a_2 und Entfernen des Dewars D_2 das Ammoniak einzuleiten. Befindet sich alles Ammoniak im Kolben R, dann läßt man das Gemisch von 18,1 g Arsentrichlorid und 100 ml Chloroform, das sich im Tropftrichter T befindet, im Verlaufe von etwa 6 Stunden zutropfen. Dabei ist darauf zu achten, daß die Kältemischung im Dewar D_1 von Zeit zu Zeit erneuert werden muß. Nach Ende der Reaktion ist noch etwa 30 Minuten zu rühren. Anschließend wird durch umgekehrte Filtration (Reaktionsgefäß mit Reaktionsprodukt befinden sich dabei immer noch im Dewar D_1 bei -75° C) der größte Teil des Chloroforms entfernt und das Reaktionsprodukt rasch in die Extraktionshülse der in Abb. 14 skizzierten Extraktionsapparatur eingebracht. Das Extraktionsgefäß E muß vorher auf -75° C abgekühlt worden sein. Nun werden durch Anlegen eines Ölpumpen-Vakuums in etwa 8-10 Stunden (bei geschlossenen Hähnen a_2 a_3 und geöffneten Hähnen a_1 a_5) die letzten Reste von Chloroform entfernt. Das Gefäß K ist dabei leer. Anschließend läßt man unter Öffnen aller Hähne in mäßig starkem Strom Ammoniak durch die Trockensäule S einströmen. Dabei sind der Aufsatz K und das Dewargefäß D_1 mit Trichloräthylen/Trockeneis gefüllt, um eine wirksame Kondensation des Ammoniaks zu gewährleisten. Nach etwa 30-45 Min. steht die Extraktionshülse H mit dem Reaktionsprodukt unter Ammoniak. Jetzt ist der Ammoniakstrom abzustellen und die Falle F mittels des Dewars D_2 auf etwa -75° C abzukühlen. Nach ungefähr 15 Min. wird das Ammoniak, das jetzt einen Teil des Ammoniumchlorids gelöst enthält, aus dem Extraktionsgefäß E durch Anlegen eines Wasserstrahl-Vakuums am unteren Stutzen der Trockensäule S bei geöffneten Hähnen a_1 a_3 a_4 a_5 und geschlossenem Hahn a_2 in die Falle F übergeführt. Befindet sich alles Ammoniak in der Falle F, was nach etwa 1 Min. der Fall ist, dann entfernt man den Dewar D_2 und dampft das Ammoniak in das Extraktionsgefäß E zurück, bis der Ammoniakspiegel wiederum über der Extraktionshülse H steht. Dann beginnt der Prozeß von neuem. Er ist solange zu wiederholen, bis die Substanz frei von Ammoniumchlorid ist. Das nunmehr in reiner Form vorliegende Arsentriamid wird schnell in einen Schliffkolben abgefüllt und in einem Kältebad von -75° C aufbewahrt.

Ausbeute etwa 2 g = 16 % der Theorie.

b) Analyse des Arsentriamids

Da das Arsentriamid bei Zimmertemperatur in hoher Reaktionsgeschwindigkeit Ammoniak abspaltet (bereits bei -40° C erfolgt Zersetzung), besteht bei seiner Analyse die Gefahr einer sehr ungenauen Einwaage. Man begegnet dem am besten dadurch, daß man die Substanz so schnell als möglich in einen mit Schliff-

stopfen verschließbaren, gewogenen Meßkolben einfüllt, in dem sich etwa 5 ml verdünnte HCl befinden. Dann wird wiederum gewogen und bis zur Marke aufgefüllt. Nun kann man von der in eine Bürette gefüllten Lösung für die Analyse beliebige Mengen entnehmen.

Arsen:

562,2 mg Subst.	ergaben	724,7 mg $Mg_2As_2O_7$	entspr.	62,20 % As
210,4 " "	"	272,9 " "	"	62,60 % As
			Mittel:	62,40 % As

Stickstoff:

201,4 mg Subst.	verbrauchten	46,9 ml n/10 HCl	entspr.	32,60 % N
156,0 mg "	"	36,1 " n/10 HCl	"	32,40 % N
			Mittel:	32,50 % N

$As(NH_2)_3$ Formelgewicht: 122,98

Berechnet:	Gefunden:
As : 60,94 %	62,40
N : 34,19 %	32,50
As:N = 1:3	1 : 2,79

c) Zersetzung von Arsentriamid an Luft

Eine kleine Menge Arsentriamid wird in einer Schale einige Zeit an der Luft offen stehengelassen. Nach etwa 1 Tag enthält die Substanz keinen Stickstoff mehr.

Arsenbestimmung der Substanz:

100,7 mg Subst.	verbrauchten	20,35 ml n/10 Jod	entspr.	75,70 % As;
125,3 mg "	"	25,40 ml n/10 Jod	entspr.	75,91 % As.

Für As_2O_3 berechnet: 75,73 % As; gefunden 75,80 % As.

d) Thermische Zersetzung von Arsentriamid unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit

In 4 Versuchen wurden kleinere Mengen $As(NH_2)_3$ in einen auf etwa -70° C vorgekühlten Kolben gegeben und langsam auf die Reaktionstemperatur von -40, -20, +20 und +100° C gebracht. Das entstehende Ammoniak wird mit getrocknetem, bei -40 und -20° C ebenfalls auf die Reaktionstemperatur vorgekühlten Stickstoff in mäßigem Strom abgeblasen. Bei -40° C wurde bei Reaktionsende noch etwa 3 Stunden ans Ölpumpenvakuum angeschlossen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10: Arsen- und Stickstoffgehalte der unter Feuchtigkeitsausschluß erhaltenen ZPe des Arsentriamids.

°C	Arsen			Stickstoff			Atomverhältnis
	Einwaage in mg	ml n/10 J-Lösung	% As	Einwaage in mg	ml n/10 Säure	% N	As : N
-40	101,0	20,00	68,72	101,0	22,80	29,30	1 : 2,21
	220,0	41,10	69,97	220,0	44,25	28,17	
-20	137,1	26,05	71,17	137,1	25,40	25,95	1 : 1,97
	171,2	32,05	70,12	171,2	32,00	26,18	
+20	121,5	24,00	73,97	121,5	20,55	23,69	1 : 1,71
	141,7	28,00	74,02	141,7	24,00	23,72	
+100	94,0	20,00	79,69	94,0	12,10	18,03	1 : 1,22
	122,2	26,30	80,61	122,2	15,75	18,05	

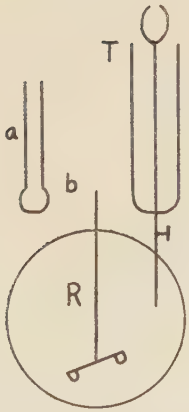


Abb.9. Apparatur zur Umsetzung von $OPCl_3$ mit NH_3

R: Reaktionsgefäss
T: Tropftrichter (mit Kühlmantel)
a: Trockenrohr (mit NaOH)
b: Rührer

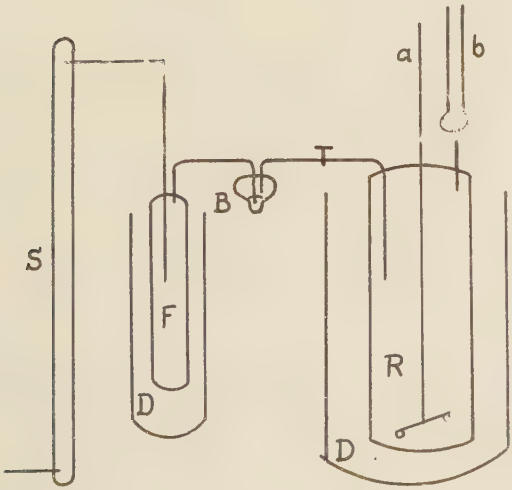


Abb.10. Geänderte Apparatur zur Umsetzung von $OPCl_3$ mit NH_3

R: Reaktionsgefäss
F: Kältefalle (z.Kond.v.NH_3)
B: Blasenzähler
S: Trockensäule (mit NaOH)
a: Rührer
b: Trockenrohr (mit NaOH)
D: Dewargefässe

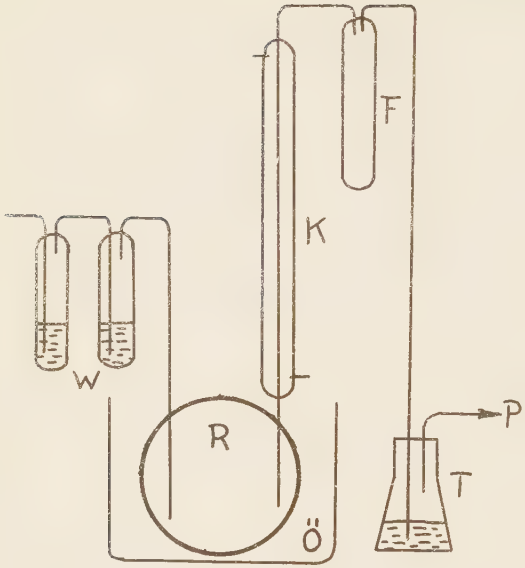


Abb.11. Apparatur zur Zersetzung von Phosphoroxytriamid

R: Reaktionsgefäss
W: Waschflaschen (mit H_2SO_4)
Ö: Ölbad
K: Kühler
F: Falle (mit NaOH)
T: Titrierkolben
P: zur Wasserstrahlpumpe

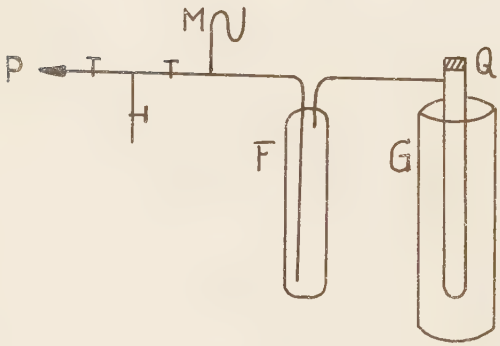


Abb.12. Apparatur zur Zersetzung von Phosphoroxytriamid und Na-amidophosphat im Vakuum

Q: Quarzrohr
G: Glühofen
F: Falle (mit festem KOH)
M: Manometer
P: Ölpumpe

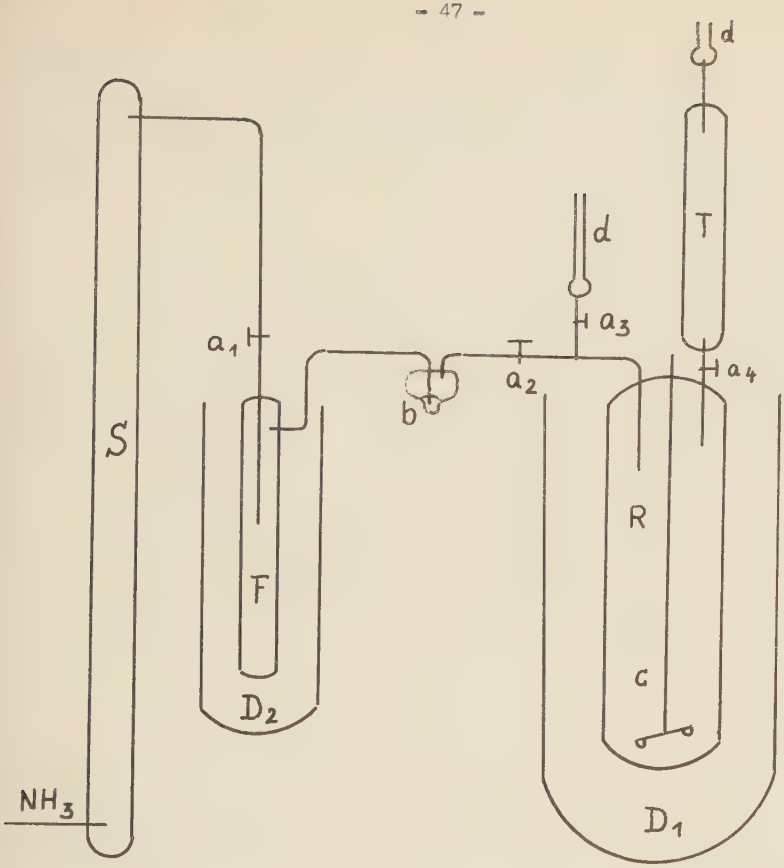


Abb.13. Apparatur zur Darstellung von Arsentriamid

R: Reaktionsgefäss
T: Tropftrichter
F: Falle (geeicht, zur Kondensation von Ammoniak)
S: Trockensäule (mit festem NaOH)
D: Dewar-Gefässe
a: Hähne
b: Blasenzähler
c: Rührer
d: Trockenrohre (mit NaOH)

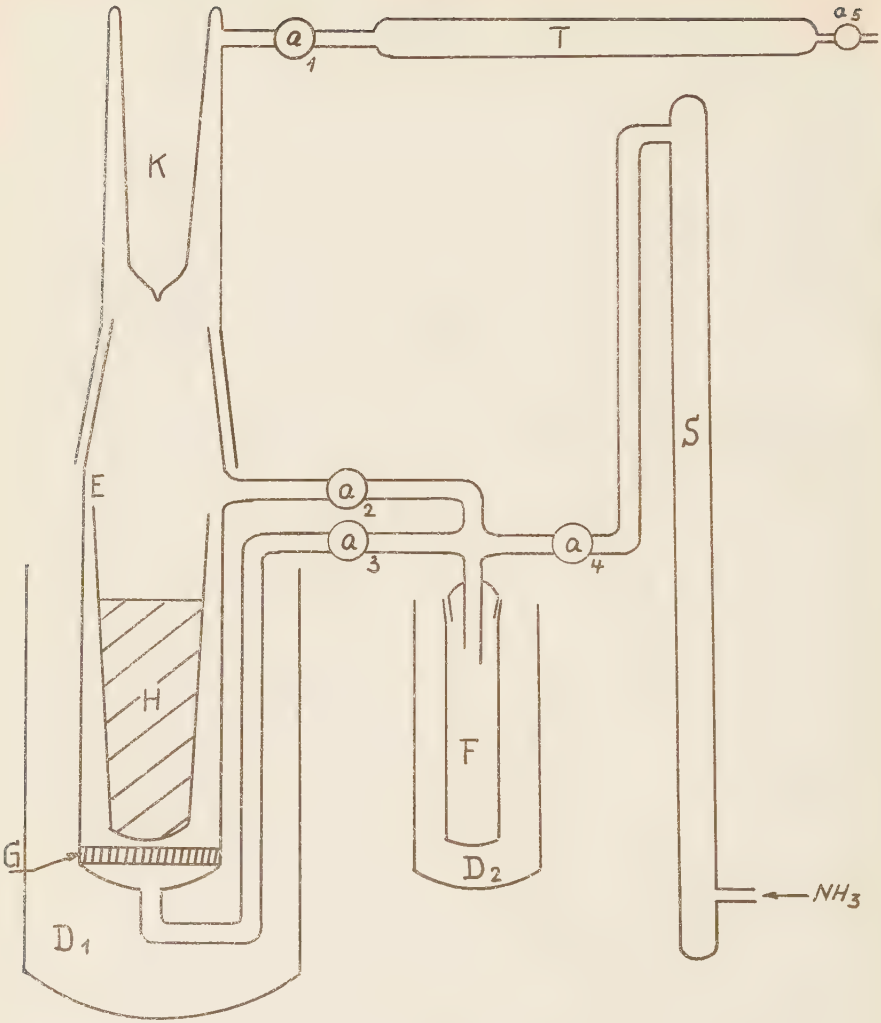


Abb. 14. Apparatur zur Extraktion von Ammoniumchlorid mit flüssigem Ammoniak

E: Extraktionsgefäss
H: Hülse mit Substanz
G: Glasfilter
K: Kältemischung (Trichloräthylen/Trockeneis)
F: Falle
D: Dewar-Gefässe
S: Trockensäule (mit NaOH)
T: Trockenrohr (mit NaOH)
a: Hähne

D
ZUSAMMENFASSUNG

I.

Läßt man mit Chloroform verdünntes Phosphoroxychlorid bzw. -bromid in eine Lösung von Ammoniak in Chloroform eintropfen, dann erhält man bei ausreichender Kühlung Phosphoroxytriamid. Läßt man umgekehrt in Chloroform gelöstes Ammoniak auf eine Mischung von Phosphoroxychlorid und Chloroform einwirken, dann entstehen neben Phosphoroxytriamid sowohl ketten- als auch ringförmig gebaute Imidopolyphosphate, nämlich Imidodiphosphorsäuretetramid, Diimidotriphosphorsäurepentamid, Trimetaphosphimat und Tetrametaphosphimat. Im Papierchromatogramm lassen sich alle 4 Verbindungen nebeneinander nachweisen. Neben den genannten Stoffen ergibt die Umsetzung noch ein hochmolekulares Kondensationsprodukt. Die Darstellung partiell amidierter P-O-chloride, wie $OPCl_2(NH_2)$ und $OPCl(NH_2)_2$ ist nicht möglich, weil diese sofort mit NH_3, $OPCl_3$ oder ihresgleichen weiterreagieren und die obengenannten kondensierten Imidophosphate bilden.

II.

Phosphoroxytriamid spaltet unter Wärmeeinwirkung bei Temperaturen zwischen 85 und 150° C intermolekular Ammoniak ab. Alle dabei entstehenden Reaktionsprodukte sind Substanzgemische. In dem Temperaturintervall von 85 bis 110° C werden ausschließlich wasserlösliche Stoffe gebildet, die neben Phosphoroxytriamid Imidodiphosphorsäuretetramid und Diimidotriphosphorsäurepentamid enthalten. Bei Temperaturen um 150° C beobachtet man Kondensationsprodukte, die nur noch teilweise wasserlöslich sind. Die wasserlöslichen Anteile bestehen mit Sicherheit nur aus Amiden kettenförmig gebauter Oligo-imidophosphorsäuren. Bei 900 - 1000° C und 1 Torr Druck erhält man einerseits Phosphorylnitrid $(OPN)_n$, und andererseits Stoffe von tiefbrauner bis hellgelber Farbe, die intensiven Phosphingeruch zeigen.

III.

Die thermische Zersetzung des Natriumdiamidophosphates führt bei etwa 250° C zu wasserlöslichen Oligo-imidophosphaten von kettenförmigem Bau. Mit steigender Temperatur sinkt der Stickstoffgehalt der Zersetzungsprodukte, um bei

900° C, dem Schmelzpunkt des Diamidophosphates, gleich Null zu werden. Die Schmelze erstarrt zu einem glasigen Polyphosphat, das bei 450° C in Natriumtrimetaphosphat übergeht.

IV.

Dinatriummonoamidophosphat geht bei 210 bzw. 450° C im Ölpumpenvakuum in Natriumimidodiphosphat bzw. Natriumnitridotriphosphat über. Bei 1000° C bildet sich im Vakuum der Ölpumpe ein farbiges Produkt von starkem Phosphingeruch. Erhitzt man an offener Luft auf 1000° C (Schmelzpunkt des Monoamidophosphates), dann entsteht Natriumdiphosphat.

V.

Natriumtetrametaphosphimat wurde mit Säure, Alkali und Wasser hydrolysiert. Es zeigt sich, daß weder durch Wasser - im Gegensatz zum Trimetaphosphimat - noch durch Alkali - wie beim Trimetaphosphimat - eine Veränderung des Tetrametaphosphimatringes bewirkt werden kann. Bei gelindem Kochen mit Säure hingegen tritt bereits bei einem p_H von 4 geringfügige Hydrolyse ein. Am besten geeignet erweist sich eine Säurelösung vom $p_H = 3$, während bei einer solchen vom $p_H = 2$ die Hydrolyse schon zu weit fortschreitet, wobei in der Hauptsache Monophosphat auftritt. Bei der Hydrolyse werden zunächst alle Imidobrücken des Natriumtetrametaphosphimates stufenweise durch Sauerstoffatome ersetzt, wobei als neue Verbindungen Triimidotetrametaphosphat, Diimidotetrametaphosphat und Imidotetrametaphosphat entstehen. Erst dann erfolgt Aufspaltung unter Bildung von Monophosphat. Der Austausch der Imidobrücken durch Sauerstoff hat also gegenüber der Spaltung des Tetrametaphosphimatringes den Vorrang.

VI.

Das bislang unbekannte Arsentriamid erhält man durch Umsetzung von Arsentrichlorid mit Ammoniak in Chloroform bei -75° C. Es ist eine weiße, nach Ammoniak riechende, bei etwa -50° C beständige Substanz. An offener Luft zersetzt sie sich unter heftiger Ammoniakentwicklung zu Arsentrioxyd. In Wasser bildet sich arsenige Säure. Zersetzt man Arsentriamid unter Feuchtigkeitsausschluß, dann erfolgt unter intermolekularer Ammoniakabspaltung Kondensation. Dem Kondensationsprodukt, das sich bei -40° C bildet, läßt sich

Ketten-Struktur nach Art der Oligoimidophosphate zuschreiben. Über die bei höheren Temperaturen erhaltenen Stoffe läßt sich bezüglich ihres Baues keine sichere Aussage machen.

E
L I T E R A T U R

(1) C. Hugot, C.r. 1904, 2, 54/55.
(2) H. Schiff, Ann. 101, 299 (1857).
(3) A. Mente, Ann. 248, 232 (1888).
(4) J.H. Gladstone, Chem.Zbl. 1868, 276.
(5) R. Klement und O. Koch, Chem.Ber. 87, 333 (1954).
(6) G. Wétroff, Thèse: "Recherches chimiques et thermochimiques sur les composés du radical phosphonitrile".
(7) M. Becke-Goehring und J. Sambeth, Angew.Chem. 69, 640 (1957).
(8) G. Neubauer, Diplom-Arbeit Univ. München, 1958.
(9) R. Klement und O. Koch, Chem. Ber. 87, 333 (1954).
O. Koch, Diss. Univ. München, 1953.
(10) G. Biberacher, Diss. Univ. München, 1955.
(11) A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 326, 180/211 (1903).
(12) H.N. Stokes, Amer.chem.J. 18, 629, 780 (1896).
(13) M. Goehring und K. Niedenzu, Chem.Ber. 89, 1771 (1956).
(14) L. Fick, Diplom-Arbeit Univ. München, 1955.
(15) R. Klement und G. Biberacher, Z.anorg.allgem.Chem. 285, 74 (1956).
(16) R. Klement und G. Biberacher, Z.anorg.allgem.Chem. 283, 246 (1956).
(17) O.T. Quimby, A. Narath, F.H. Lohman, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4493 (1956).
(18) A. Kühn, Diss. Univ. München, 1957.
(19) F. Wöhler und J. Liebig, Ann. 11, 139/50, 149 (1834).
(20) H. Rose, Pogg. Ann. 52, 57/58, 62 (1841).
(21) L. Pasteur, vgl. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 8. Auflage, Bd. Arsen, S. 388.
(22) Persoz, Ann. Chim. Phys. 44, 315/25 (1830).
(23) H. Weyer, Diss. Bonn, 1889.
(24) Besson und Rosset, C. r. 1908, 54/55.
(25) E. Steger, Angew. Chem. 69, 145 (1957).

Abkürzungen

Substanz	abgekürzt als:	Formel	Bezeichnung im Chromatogramm
1. Na-Trimetaphosphat	TMP	$Na_3P_3O_9$	a
2. Na-Tetrametaphosphat	TeMP	$Na_4P_4O_{12}$	b
3. Phosphoroxytriamid	POTA	$OP(NH_2)_3$	c
4. Imidodiphosphorsäure-tetramid	IDTA	$P_2O_2(NH)(NH_2)_4$	d
5. Diimidotriphosphorsäure-pentamid	DITPA	$P_3O_3(NH)_2(NH_2)_5$	e
6. Na-Trimetaphosphimat	TMPm	$Na_3P_3(NH)_3O_6$	f
7. Na-Tetrametaphosphimat	TeMPm	$Na_4P_4(NH)_4O_8$	g
8. Na-Diamidophosphat	DAP	$NaPO_2(NH_2)_2$	h
9. Na-Monoamidophosphat	MAP	$Na_2PO_3(NH_2)$	i
10. Na-Monophosphat	MP	Na_3PO_4	k
11. Na-Diphosphat	DP	$Na_4P_2O_7$	l
12. Na-Imidodiphosphat	IDP	$Na_4P_2O_6(NH)$	m
13. Na-Diimidotrimetaphosphat	DTMP	$Na_3P_3O_7(NH)_2$	n
14. Na-Imidotrimetaphosphat	ITMP	$Na_3P_3O_8(NH)$	o
15. Zersetzungsprodukt	ZP	--	-
16. Kondensationsprodukt	Ko	--	ko

L e b e n s l a u f

Am 24. Januar 1927 wurde ich als Sohn des Schneidermeisters Nikolaus Bär und seiner Ehefrau Margaret in Kronach/Ofr. geboren.

In Kronach und Bamberg ging ich zur Schule, die ich im September 1944 mit dem Reifevermerk verließ. Anschließend wurde ich zur Wehrmacht eingezogen. Bei Kriegsende befand ich mich in englischer Gefangenschaft. 1948 besuchte ich zwecks Erlangung eines vollgültigen Reifezeugnisses einen Förderkurs für Kriegsteilnehmer am Humanistischen Gymnasium in Ingolstadt.

Im Sommer 1949 begann ich an der Hochschule Regensburg mit dem Chemie-Studium, das ich - nach Unterbrechungen, die der Finanzierung meines Studiums durch Tätigkeit als Werkstudent dienten - im November 1956 als Diplom-Chemiker an der Universität München abschloß. Von November 1956 bis August 1958 war ich mit dem experimentellen Teil meiner Doktor-Arbeit beschäftigt.